

## РАДИАЦИОННО-КОНВЕКТИВНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ТОПКАХ ТРУБЧАТЫХ ПЕЧЕЙ

Трубчатые печи находят широкое применение в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Большинство применяемых трубчатых печей радиантно-конвекционные. В радиантных камерах происходит ряд сложных взаимосвязанных физико-химических процессов. Тепло к трубчатым змеевикам большей частью передается излучением от пламени, раскаленных поверхностей огнеупорной футеровки и частично конвекцией от продуктов сгорания топлива. Конвективная составляющая теплообмена при температурах, характерных радиантным камерам трубчатых печей, невелика. Однако в объеме топки происходит интенсивное перемешивание горячих потоков продуктов сгорания с относительно более холодными потоками. Эти процессы наряду с другими оказывают сильное влияние на распределение температуры в объеме топки, следовательно, и на общий теплообмен в целом.

Математическая модель процессов, происходящих в радиантной камере, основана на численном решении системы двумерных интегро-дифференциальных уравнений радиационной газовой динамики, замкнутой двухпараметрической моделью турбулентной конвекции [1,2].

Уравнение переноса лучистой энергии в прямоугольной области, заполненной излучающей, поглощающей и изотропно рассеивающей средой, имеет вид:

$$\mu \frac{\partial I_{\lambda s}}{\partial x} + \xi \frac{\partial I_{\lambda s}}{\partial y} = \alpha_{\lambda} I_{b\lambda} - (\alpha_{\lambda} + \beta) I_{\lambda s} + \frac{\beta}{4\pi} \int_{4\pi} I_{\lambda s'} d\Omega_{s'} . \quad (1)$$

Здесь  $\mu, \xi$  – направляющие косинусы,  $I_{\lambda s}$  – спектральная интенсивность излучения в направлении вектора  $\vec{s}$ ,  $I_{b\lambda}$  – спектральная интенсивность излучения абсолютно черного тела,  $\alpha_{\lambda}$  – спектральный коэффициент поглощения,  $\beta$  – коэффициент рассеяния среды.

Граничное условие к уравнению (1) при диффузном излучении и отражении от стенок имеет вид:

$$I_{\lambda s} = \varepsilon I_{b\lambda} + \frac{\gamma}{\pi} \int_{(\vec{s}' \cdot \vec{n}) \leq 0} I_{\lambda s'} \cos(\vec{s}' \cdot \vec{n}) d\Omega_{s'} , \quad (2)$$

где  $\varepsilon, \gamma$  – интегральная степень черноты и отражательная способность граничной поверхности.

Распределение температуры в расчетной области определяется в результате решения уравнения энергии:

$$c_p \rho u \frac{\partial T}{\partial x} + c_p \rho v \frac{\partial T}{\partial y} = \text{div} [(\lambda_m + \lambda_t) \text{grad } T] + Q - \text{div} \vec{q}_p . \quad (3)$$

Здесь  $u, v$  – составляющие вектора скорости движения продуктов сгорания,  $c_p, \rho$  – теплоемкость и плотность продуктов сгорания,  $\lambda_m, \lambda_t$  – коэффициенты молекулярной и турбулентной теплопроводности,  $Q$  – объемная плотность тепловой мощности источников,  $\vec{q}_p$  – вектор плотности результирующего потока лучистой энергии. Дивергенция лучистых потоков тепла определяется по формуле:

$$\text{div} \vec{q}_p = \int_0^{\infty} (4\pi I_{b\lambda} - \int_{4\pi} I_{\lambda s} d\Omega_s) d\lambda . \quad (4)$$

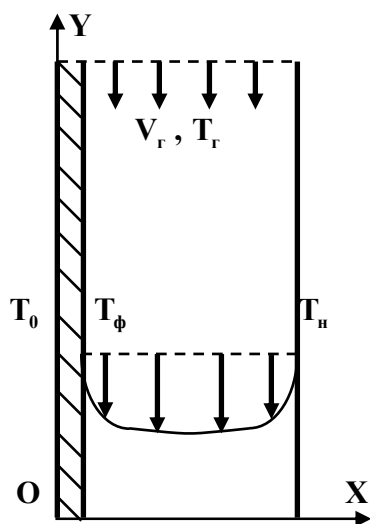


Рис.1. Схема канала

Объектом исследования является вертикально расположенный плоский канал высотой  $L$  и шириной  $H$ , приближенно моделирующий радиантную камеру (рис.1). На входе в канал задается прямоугольный профиль скорости  $V_r$  и температура  $T_r$  продуктов полного сгорания топлива. Стенки канала образованы огнеупорной футеровкой и поверхностью нагрева с известной температурой  $T_n$ . Температура наружной стороны футеровки имеет известное значение  $T_0$ , температура внутренней стороны  $T_\phi$  определяется в ходе решения системы уравнений (1), (3) с соответствующими граничными условиями.

Наибольшую трудность при постановке граничных условий к уравнению (3) представляет расчет температуры огнеупорной футеровки и определение плотности теплового потока к ней. Уравнение теплового баланса для футеровки имеет вид:

$$\frac{\lambda_\phi}{d}(T_\phi - T_0) = \left( \lambda_m \frac{\partial T}{\partial x} \right)_\phi - (\bar{q}_p \bar{n}), \quad (5)$$

где  $\lambda_\phi, d$  – коэффициент теплопроводности и толщина футеровки,  $\bar{n}$  – вектор единичной внутренней нормали к поверхности футеровки.

Вблизи твердой границы образуется так называемый турбулентный пограничный слой, в пределах которого имеют место достаточно большие значения градиента температуры. Поэтому для численной аппроксимации уравнения (5) используется метод “пристеночных функций” [3]. Уравнение (5) представляется в виде:

$$\frac{\lambda_\phi}{d}(T_\phi - T_0) = \frac{\lambda_m x_p^+ (T_1 - T_\phi)}{F_p x_p} - (\bar{q}_p \bar{n}), \quad (6)$$

где  $T_1$  – значение температуры продуктов сгорания в первой от стенки узловой точке,  $x_p^+$  – безразмерное расстояние:

$$x_p^+ = \frac{\rho x_p \tau_w^{0.5}}{\mu}. \quad (7)$$

Касательное напряжение на стенке вычисляется по формуле:

$$\tau_w = \frac{\chi C_\mu^{0.25} k_1 V_1}{\ln(E x_p^+)}. \quad (8)$$

Здесь  $\mu$  – коэффициент динамической вязкости продуктов сгорания, постоянная Кармана  $\chi = 0,41$ ; коэффициенты  $E = 8,8$ ;  $C_\mu = 0,09$ . Продольная скорость  $V_1$  и кинетическая энергия турбулентных пульсаций  $k_1$  в первой от стенки узловой точке определяются путем решения соответствующих уравнений газовой динамики и модели турбулентности,  $F_p$  – эмпирическая функция:

$$F_p = Pr_\tau \chi^{-1} \ln(E x_p^+) + 9,24 Pr \left( \frac{Pr}{Pr_\tau} - 1 \right) \left( \frac{Pr_\tau}{Pr} \right)^{0.25},$$

$Pr$  – число Прандтля,  $Pr_\tau$  – турбулентное число Прандтля. Формулы (6), (7), (8) справедливы при  $30 \leq x_p^+ \leq 400$ .

Уравнение (6) может быть представлено в виде:

$$T_\phi = \frac{R_\phi T_1 - R_c (R_\phi (\bar{q}_p \bar{n}) - T_0)}{R_c + R_\phi}. \quad (9)$$

Через  $R_\phi$  и  $R_c$  обозначены термические сопротивления футеровки и пограничного слоя соответственно:

$$R_{\phi} = \frac{d}{\lambda_{\phi}} ; \quad R_c = \frac{x_p F_p}{\lambda_m x_p^+} .$$

Результирующий поток лучистой энергии на футеровке определяется по формуле:

$$(\bar{q}_p \bar{n}) = E_{\text{соб.}} - E_{\text{погл.}} = E_{\text{соб.}} - \varepsilon E_{\text{пад.}} .$$

Поверхностная плотность собственного излучения футеровки  $E_{\text{соб.}}$  вычисляется в “сером” приближении, а плотность падающего потока излучения вычисляется суммированием по спектральным полосам излучения продуктов сгорания в пределах полусферы:

$$E_{\text{пад.}} = \sum_{k=1}^{N_s} \Delta \lambda_k \sum_{m=1}^{N_0} I_{m\lambda_k} [ |0, -\mu_m| ] \Omega_m .$$

Плотность собственного излучения футеровки зависит от ее температуры  $T_{\phi}$ , поэтому выражение (9) формально можно представить в виде линейной функции:

$$T_{\phi} = \frac{R_{\phi} T_1 + R_c (T_0 + \varepsilon R_{\phi} E_{\text{пад.}})}{R_{\phi} + R_c} = \frac{R_{\phi} R_c E_{\text{соб.}} T_{\phi}}{(R_{\phi} + R_c) T_{\phi}^*} ,$$

где  $T_{\phi}^*$  – температура футеровки, вычисленная на предыдущем шаге итерации. Отсюда находим формулу для расчета температуры футеровки:

$$T_{\phi} = \frac{R_{\phi} T_1 T_{\phi}^* + R_c T_{\phi}^* (T_0 + \varepsilon R_{\phi} E_{\text{пад.}})}{T_{\phi}^* (R_{\phi} + R_c) + R_{\phi} R_c E_{\text{соб.}}} . \quad (10)$$

Выражение (10) нелинейное, поэтому расчет температуры футеровки выполняется методом последовательных приближений.

Результаты расчетов представлены на рис.2-3. Расчеты выполнены при характерных для трубчатых печей определяющих параметрах: степень черноты стенок канала  $\varepsilon = 0,7$ ; температура газов на входе в канал  $T_r = 1500$  К; температура поверхности нагрева  $T_n = 1100$  К; термическое сопротивление футеровки  $R_{\phi} = 0,5 \frac{\text{м}^2 \text{К}}{\text{Вт}}$ . Использовалась 9-полосная спектральная модель излучения продуктов полного сгорания топлива, учитывающая полосы 1,5; 2,7; 6,3; 10 мкм спектра излучения  $\text{H}_2\text{O}$  и 2,7; 4,3; 15 мкм  $\text{CO}_2$ . Уравнение переноса излучения решалось в  $S_4$ -

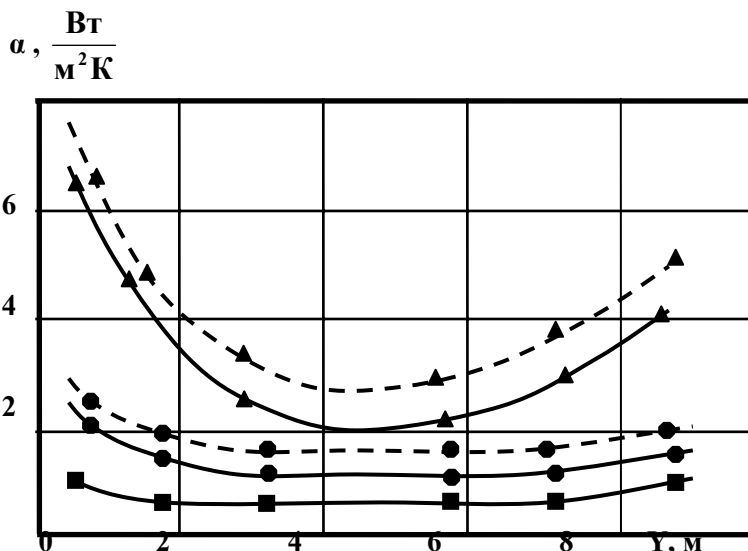


Рис.2. Коэффициент теплоотдачи на поверхности нагрева.  
 — — — —  $P_w = 0,174$  атм;  $P_c = 0,101$  атм; — — — —  $P_w = 0,058$  атм;  
 $P_c = 0,034$  атм.  $\blacktriangle$  —  $Re = 16000$ ;  $\bullet$  —  $Re = 7900$ ;  $\blacksquare$  —  $Re = 4800$

приближении метода дискретных ординат.

Рассмотрено влияние лучистого переноса тепла на коэффициент конвективной теплоотдачи на поверхности нагрева (рис.2). Большие значения коэффициента конвективной теплоотдачи на начальном участке канала обусловлены высокой температурой и большой скоростью входящего газового потока. Некоторый рост конвективной теплоотдачи на выходе из канала происходит из-за выравнивания температуры поперек канала. Лучистый теплообмен оказывает существенное влияние на коэффициент конвективной теплоотдачи. При увеличении парциального давления излучающих газов  $P_w$  водяного

пара  $\text{H}_2\text{O}$  и  $P_c$  двуокиси углерода  $\text{CO}_2$  в три раза коэффициент конвективной теплоотдачи

уменьшается в среднем на 20%. Это можно объяснить более интенсивным охлаждением газового

$$R_c, \frac{m^2 K}{W}$$

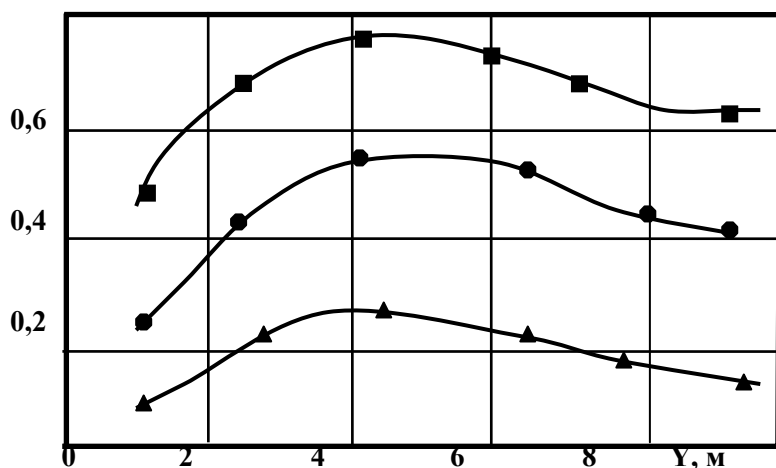


Рис. 3. Термическое сопротивление пограничного слоя на поверхности нагрева. Обозначения аналогичны рис. 2

потока в канале за счет большей лучистой теплоотдачи.

Исследовалось также влияние лучистого переноса тепла на термическое сопротивление пограничного слоя на поверхности нагрева (рис.3). Сколько-нибудь существенного влияния лучистого переноса тепла на термическое сопротивление пограничного слоя не обнаружено, по крайней мере, это влияние не выходит за пределы погрешности метода расчета. Как правило, коэффициент конвективной теплоотдачи определяется экспериментально по средним характеристикам потока. Поэтому при тепловых расчетах радиантных камер,

когда перенос тепла излучением оказывает значительное влияние на происходящие процессы, более приемлемым является определение конвективных тепловых потоков через термическое сопротивление пограничного слоя.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Абдуллин, А.М. Численное моделирование локального теплообмена в топках трубчатых печей на основе дифференциальных приближений для лучистого переноса тепла / А.М.Абдуллин, Д.Б.Вафин // ИФЖ. 1991. Т. 60. №2. С. 291 – 297.
2. Вафин, Д.Б. Анализ эффективности работы технологических трубчатых печей при разных режимах сжигания топлива / Д.Б.Вафин, А.М.Абдуллин // Известия вузов: Проблемы энергетики. Казань: КГЭУ, 2009, №3 – 4. С. 54 – 58.
3. Белов, И.А. Теплоотдача и сопротивление пакетов труб / И.А.Белов, Н.А.Кудрявцев. М.: Энергоатомиздат, 1987. 223с.

Абдуллин А.М.,  
Валиев А.Д.,

Нижнекамский химико-технологический институт  
(филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»

### МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРЕХМЕРНОГО ПОЛЯ ИЗЛУЧЕНИЯ МЕТОДОМ ДИСКРЕТНЫХ ОРДИНАТ

Тепловые потоки в камерах сгорания высокотемпературных энергетических установок формируются в результате совместного действия всех трех механизмов переноса энергии: лучистого, конвективного и теплопроводности. При относительно низких температурах определяющим является конвективный механизм переноса энергии. С ростом температуры доля лучистой составляющей в общем тепловом балансе возрастает и может превысить конвективную составляющую в среднем на один порядок [1]. Поэтому точность теплового расчета таких установок в основном определяется корректностью модели лучистого переноса энергии. Решению данной задачи посвящен ряд работ [1,2].

Перенос энергии равновесным излучением в поглощающей, излучающей и изотропно рассеивающей серой среде в трехмерной декартовой системы координат имеет следующий вид:

$$\mu \frac{\partial I_s}{\partial x} + \xi \frac{\partial I_s}{\partial y} + \eta \frac{\partial I_s}{\partial z} = \alpha I_b - (\alpha + \beta) I_s + \frac{\beta}{4\pi} \int_{(4\pi)} I_{s'} d\Omega' \quad , \quad (1)$$

где  $I_S$  - интенсивность интегрального излучения в направлении единичного вектора  $\vec{s}$ , определяемого направляющими косинусами  $\mu, \xi, \eta$ . Уравнение (1) дополняется граничными условиями:

$$I_S = \varepsilon I_b + \frac{\rho}{\pi} \int_{(2\pi)} I_{S'} \cos(\vec{s}' \cdot \vec{n}) d\Omega' \quad (2)$$

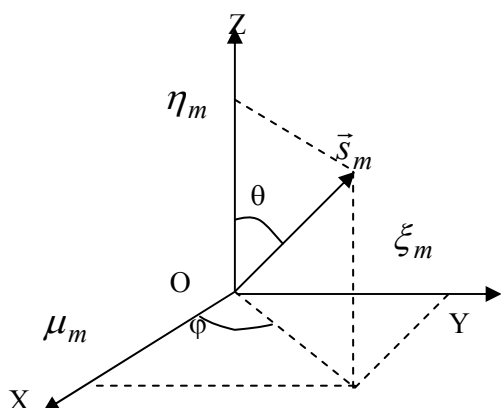


Рис. 1. Определение направляющих косинусов

для таких направлений, что  $(\vec{s} \cdot \vec{n}) > 0$  и  $(\vec{s}' \cdot \vec{n}) < 0$ . Здесь  $\vec{n}$  - вектор внутренней нормали к границе.

В рамках метода дискретных ординат угловое распределение интенсивности излучения аппроксимируется постоянными значениями вдоль определенного количества выделенных направлений  $\{\vec{s}_m; m = 1, N_0\}$  в каждой точке пространства. Для трехмерного поля излучения эти направления задаются набором угловых координат  $\{\mu_m, \xi_m, \eta_m; m = 1, N_0\}$ , равными величине проекций единичного вектора  $\vec{s}_m$  на оси соответствующей системы координат (рис.1).

Выделим восемь симметричных направлений относительно произвольной точки пространства  $O$ .

Тогда интегро-дифференциальное уравнение (1) приближенно заменяется системой дифференциальных уравнений относительно интенсивности излучения вдоль каждого из этих направлений:

$$\mu_m \frac{\partial I_m}{\partial x} + \xi_m \frac{\partial I_m}{\partial y} + \eta_m \frac{\partial I_m}{\partial z} = \alpha I_b - (\alpha + \beta) I_m + \frac{\beta}{4\pi} \sum_{m'=1}^8 I_{m'} w_{m'} \quad (3)$$

где  $I_m$  - интенсивность излучения в направлении, определяемом угловыми координатами  $\{\mu_m, \xi_m, \eta_m; m = 1, 8\}$ . Интенсивности излучения вдоль различных направлений связаны между собой через угловые весовые коэффициенты  $w_m$ . Угловой коэффициент  $w_m$  численно равен площади на поверхности сферы единичного радиуса, отсекаемой соответствующим направлением  $\{\mu_m, \xi_m, \eta_m\}$  телесным углом. Поэтому эти коэффициенты должны удовлетворять условию:

$$\sum_{m=1}^8 w_m = 4\pi \quad (4)$$

Из физического смысла направляющих косинусов следует следующее уравнение:

$$\mu_m^2 + \xi_m^2 + \eta_m^2 = 1 \quad (5)$$

Набор направляющих косинусов и весовых коэффициентов, удовлетворяющих условиям (4) и (5), приведены в таблице 1.

Граничное условие (2) при этом аппроксимируется следующим образом:

$$I_m = \varepsilon I_b + \frac{\rho}{\pi} \sum_{m'=1}^8 w_{m'} |\mu_{m'}| I_{m'} \quad (6)$$

на границе  $x = 0$  для  $\mu_m > 0$  и  $\mu_{m'} < 0$ ;

$$I_m = \varepsilon I_b + \frac{\rho}{\pi} \sum_{m'=1}^8 w_{m'} \mu_{m'} I_{m'} \quad (7)$$

на границе  $x = x_0$  для  $\mu_m < 0$  и  $\mu_{m'} > 0$ . На других границах имеют место аналогичные выражения.

Таблица 1 - Угловые координаты и весовые коэффициенты

№	1	2	3	4	5	6	7	8
$\mu_m$	0.5774	0.5774	-0.5774	-0.5774	0.5774	-0.5774	0.5774	-0.5774
$\xi_m$	0.5774	0.5774	0.5774	0.5774	-0.5774	-0.5774	-0.5774	-0.5774

$\eta_m$	0.5774	- 0.5774	0.5774	- 0.5774	0.5774	0.5774	- 0.5774	- 0.5774
$W_m/\pi$	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

Для получения дискретного аналога уравнения (3) покроем область интегрирования конечно-разностной сеткой “шахматного” типа, где узловые точки расположены в центрах контрольных ячеек. Координаты узловых точек задаются в виде массивов  $\{x_i, y_j, z_k; i = 1, N; j = 1, M; k = 1, L\}$ .

Проинтегрируем уравнение (3) по контрольной ячейке сетки, показанной на рис.2. В результате найдем семиточечное конечно-разностное уравнение относительно интенсивностей излучения в соответствующих узловых точках:

$$\mu_m A_p (I_m^e - I_m^g) + \xi_m B_p (I_m^c - I_m^a) + \eta_m C_p (I_m^b - I_m^d) = F_p - \psi_p I_m^p + S_p \quad (8)$$

Здесь  $A_p, B_p, C_p, \psi_p$  - известные функции координат и оптических свойств среды;  $F_p$  - источниковый член, зависящий от интенсивности собственного излучения среды;  $S_p$  - источниковый член, определяющий вклад в интенсивность излучения в данном направлении вследствие рассеяния по другим направлениям.

Для решения системы уравнений (8) с граничными условиями (6), (7) используется метод покоординатной прогонки. Рассмотрим случай, когда  $\mu_m > 0$ ,  $\xi_m > 0$ ,  $\eta_m > 0$ . Интенсивность излучения в центральной узловой точке контрольного объема выразим по интерполяционной формуле:

$$I_m^p = \omega I_m^a + (1 - \omega) I_m^c = \omega I_m^d + (1 - \omega) I_m^b = \omega I_m^e + (1 - \omega) I_m^g \quad (9)$$

где  $\omega$  - интерполяционный коэффициент. Исключив из уравнения (8) интенсивности излучения в узловых точках b, c, g, найдем прогоночную формулу:

$$I_m^p = \frac{\mu_m A_p I_m^e + \xi_m B_p I_m^a + \eta_m C_p I_m^d + \omega (F_p + S_p)}{\omega \psi_p + \mu_m A_p + \xi_m B_p + \eta_m C_p} \quad (10)$$

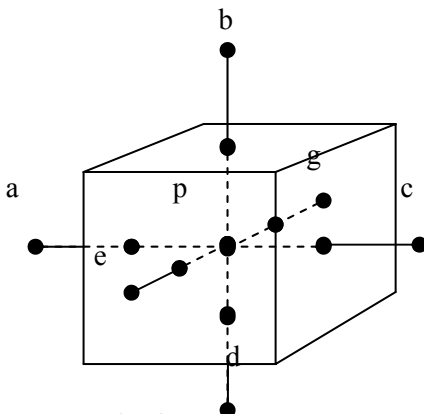


Рис.2 Конечно-разностная сетка

Для интенсивностей излучения в направлениях с отрицательными направляющими косинусами могут быть получены аналогичные (10) выражения.

Алгоритм численного решения можно выразить следующей итерационной схемой:

- 1) задается начальное приближение для интенсивности излучения  $I_m^p$ ;
- 2) по уравнениям (6), (7) вычисляется интенсивность излучения на граничных поверхностях;
- 3) по формуле (10) производится покоординатная прогонка с учетом знака направляющих косинусов.

Расчеты продолжаются до тех пор, пока не будет выполнено условие сходимости:

$$\left| \frac{\varphi_{n+1}}{\varphi_n} - 1 \right| \leq \delta \quad ,$$

где  $\varphi$  - объемная плотность энергии излучения,  $\delta$  - заданная малая величина.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Абдуллин, А.М. Численное моделирование локального теплообмена в топках трубчатых печей на основе дифференциальных приближений для лучистого переноса тепла / А.М.Абдуллин, Д.Б.Вафин // ИФЖ. 1991. Т. 60. №2. С. 291 – 297.
2. Вафин, Д.Б. Анализ эффективности работы технологических трубчатых печей при разных режимах сжигания топлива / Д.Б.Вафин, А.М.Абдуллин // Известия вузов: Проблемы энергетики. Казань: КГЭУ, 2009, №3 – 4. С. 54 – 58.

## ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СЛОЖНЫХ СПЕКТРОВ ЭПР Тi(III) МЕТОДОМ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

В процессе формирования каталитических комплексов переходных металлов в инертных растворителях образуется целый ряд интермедиатов, которые в итоге дают сложные спектры, которые, зачастую, невозможно расшифровать. Одним из методов интерпретации спектров ЭПР сложных объектов является съемка спектров при различных температурах. В замороженном состоянии (температура жидкого азота  $T = 77\text{K}$ ) в спектре ЭПР проявляются анизотропные компоненты  $g$ - фактора вдоль осей  $x, y, z$ . Регистрация спектра при высоких температурах приводит к тому, что анизотропные компоненты усредняются по формуле  $g = 1/3 * (g_x + g_y + g_z)$  [1]. Однако данный метод не всегда эффективен, поскольку при высоких температурах некоторые комплексы Тi(III) не регистрируются ЭПР из-за сильных магнитных взаимодействий.

Наиболее эффективным является метод теоретического моделирования спектров ЭПР отдельных сигналов и построения суммарного спектра. Целью данной работы является применение данного метода при интерпретации спектров ЭПР системы  $\text{TiCl}_4$ /олигопиперилена + ТИБА + пиридин.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Олигомеризация пиперилена в присутствии  $\text{TiCl}_4$  осуществлялась взаимодействием компонентов каталитической системы в атмосфере очищенного азота при температуре  $373\text{K}$  в течение 30 минут по методике, описанной в работе [2]. Приготовление каталитической системы  $\text{TiCl}_4$ /пиперилена + ТИБА в растворе толуола проводилось постепенным добавлением ТИБА в раствор  $\text{TiCl}_4$ /пиперилена в атмосфере очищенного азота при температуре  $203\text{K}$ . Молярная концентрация  $\text{TiCl}_4$  в растворах выдерживалась равной  $0.58\text{M}$ , ТИБА –  $0.53\text{M}$ . Взаимодействие с пиридином проводилось непосредственно в ампуле для съемки спектров ЭПР.

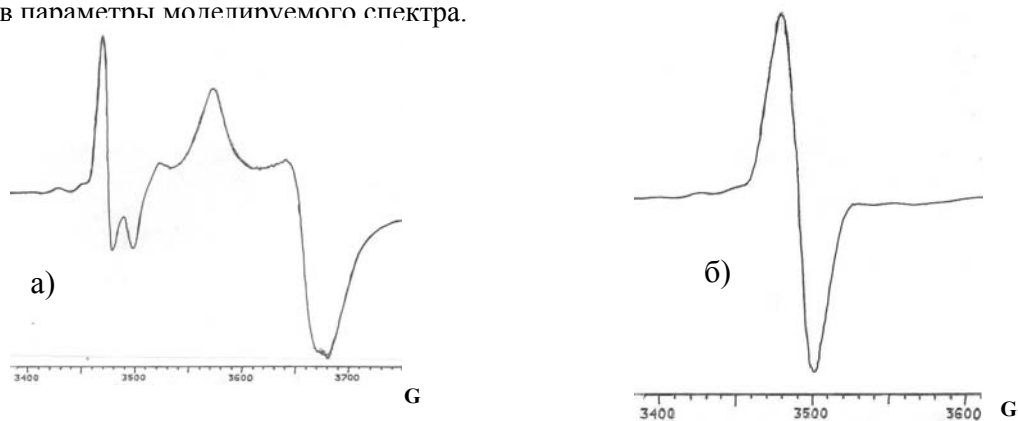
Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре "BRUKER ER 220D" с рабочей длиной волны  $\lambda = 3\text{ см}$ . Значения  $g$ -факторов определялись относительно положения сигнала ЭПР стандарт ДФПГ с  $g_{\text{ст}} = 2.0036$ .

Теоретическое моделирование спектров ЭПР проводилось с помощью программы расчета спектров, разработанных НПО «СУВАР».

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Добавление пиридина в каталитический комплекс  $\text{TiCl}_4$ /олигопиперилена + ТИБА в растворе приводит к тому, что в спектре ЭПР при температуре жидкого азота ( $T = 77\text{K}$ ) наблюдается сложная суперпозиция сигналов (рис. 1-а). Можно предположить, в данном спектре проявляется сумма сигналов ЭПР: с аксиальной анизотропией  $g$ - фактора и параметрами  $g_{\perp} = 1.99$ ,  $g_{\parallel} = 1.94$ ; также аксиальный сигнал с  $g_{\parallel} = 1.92$ ,  $g_{\perp} = 1.86$  и следы синглетного сигнала с  $g = 1.97$ . Дальнейшее добавление в систему пиридина сопровождается уменьшением интенсивности аксиальных сигналов и, в конечном итоге, в спектре ЭПР наблюдается один сигнал с  $g = 1.97$  (рис. 1-б).

Для более корректной интерпретации спектра проведем теоретическое моделирование каждого сигнала и сложим их с учетом относительной интегральной интенсивности, введя значения фактора в параметры моделируемого спектра.



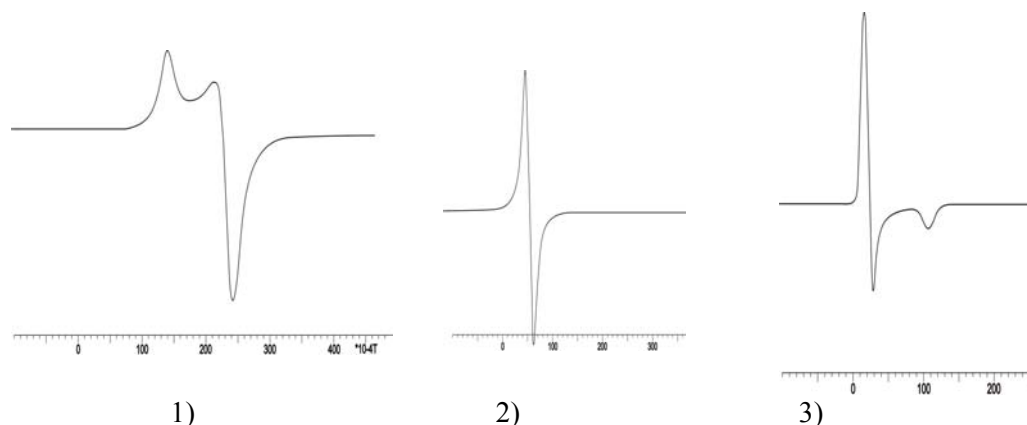
**Рис. 1.** Спектры ЭПР системы  $\text{TiCl}_4$ /олигопиперилена + ТИБА + пиридин. Соотношение  $\text{Ti}/\text{Al} = 1$ ,  $T = 77\text{K}$ . а), б) – поэтапное добавление пиридина.

Для теоретического моделирования отдельных сигналов использовались параметры, приведенные в таблице 1.

**Таблица 1. Параметры спектров ЭПР для теоретического моделирования.**

Номер сигнала	Тип сигнала	Параметры g- факторов	Полуширина сигнала ЭПР, Гс	Частота резонанса, ГГц
1	аксиальный	$g_{\parallel} = 1,92$ , $g_{\perp} = 1,87$	$\Delta H_{x,y} = 20$ Гс, $\Delta H_z = 15$ Гс	9,32
2	синглетный	$g = 1,97$	$\Delta H = 13$ Гс	9,32
3	аксиальный	$g_{\perp} = 1,99$ , $g_{\parallel} = 1,94$	$\Delta H_{x,y} = 10$ Гс, $\Delta H_z = 15$ Гс	9,32

Теоретически смоделированные сигналы ЭПР приведены на рисунке 2.



**Рис. 2. Теоретически смоделированные спектры ЭПР Ti(III).**

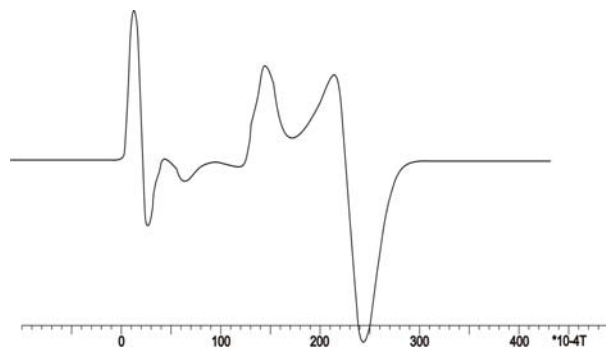
Значения параметров сигнала с аксиальной анизотропией g- фактора ( $g_{\parallel} = 1,92$ ,  $g_{\perp} = 1,86$ ) позволяют определить их, как относящихся к ионам Ti(III) в лигандном окружении из анионов хлора. Соотношение компонентов  $g_{\parallel} > g_{\perp}$  позволяют отнести их к комплексам Ti(III) с основной электронной орбиталью  $d_{z^2}$  с частичным примешиванием орбитали  $d_{x^2-y^2}$ , что свойственно ионам титана в тетраэдрическом окружении [1].

Обнаружение в спектре ЭПР замороженного раствора  $TiCl_4$ / олигопиперилена + ТИБА при взаимодействии с пиридином синглетного сигнала с  $g = 1,97$  (сигнал 2) можно объяснить образованием комплексов ионов Ti(III) с пиридином. Увеличение значения g- фактора в данном случае может быть обусловлено увеличением вклада  $d_{z^2}$  – орбитали, что может быть вызвано влиянием олигопиперилена в сложном комплексе иона Ti(III) с пиридином. Отсутствие анизотропии сигнала в замороженном растворе, вероятно, обусловлено эффектом компенсации анизотропии  $\Delta g$  – фактора при координации пиридина в экваториальной плоскости, когда как связь Ti- C, по нашему определению, также расположена в перпендикулярной плоскости.

Аксиальный сигнал с параметрами:  $g_{\perp} = 1,99$ ,  $g_{\parallel} = 1,94$  хорошо изучен [3] и относится к моноалкилированным изолированным комплексам Ti(III). Центральный ион Ti(III) имеет октаэдрическое окружение лигандов с тетрагональным сжатием и неспаренный электрон имеет  $d_{xy}$  основное состояние.

Построение суммарного спектра ЭПР из сигналов на рисунке 2 проводилось с учетом относительных интегральных интенсивностей, которые определялись параметром фактора в программе расчета спектра. Параметры фактора имеют следующие значения: для сигнала с  $g_{\parallel} = 1,92$ ,  $g_{\perp} = 1,87$  параметр фактора – 1,3; для  $g = 1,97$  – 0,1 и для  $g_{\perp} = 1,99$ ,  $g_{\parallel} = 1,94$  – 0,5. Суммарный теоретически смоделированный спектр ЭПР представлен на рисунке 3.





**Рис.3. Теоретически смоделированный суммарный спектр ЭПР ионов Ti(III).**

Сравнительный анализ экспериментального (рис. 1-а) и теоретического (рис. 3) дает основание утверждать, что в сложном спектре ЭПР системы  $TiCl_4$  /олигопиперилен +ТИБА + пиридин в растворе толуола наблюдается суперпозиция трех сигналов. Выделение каждого сигнала из сложного спектра позволило определить их природу и основное состояние неспаренного электрона.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Керрингтон, А. Магнитный резонанс и его применение в химии / А. Керрингтон, Э. Мак- Лечлан. - М. : Мир, 1970. - 447 с.
2. Розенцвет В.А., Егоричева С.А., Пантух Б.И. // Изв. Самар. науч. центра РАН. Спецвыпуск. 2003. Т. 2. С. 334-338;
3. Биктагиров В.В. Обнаружение и исследование методом ЭПР титан- углеродных связей в катализаторе  $TiCl_4$ + ТИБА при эквимольных соотношениях компонентов/ В.В. Биктагиров// Вестник Казанского государственного технологического университета .- 2007.- № 1.-С. 29-34.

*Алиев К.М.,*

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»;*

*Тазюкова А.Ф.,*

*ФГБОУ ВПО «Казанский федеральный университет»;*

*Лутфуллина Г.Н.,*

*ГБОУ ВПО «Альметьевский государственный нефтяной институт»;*

*Кутузов А.Г.*

*ГБОУ СПО «Нижнекамский нефтехимический колледж»*

### **ВЛИЯНИЕ ПОПЕРЕЧНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ТЕЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕЙ ЖИДКОСТИ В РАСШИРЯЮЩИХСЯ КАНАЛАХ**

#### **1. Введение.**

В последнее время особое внимание посвящено исследованиям течений непроводящих вязких жидкостей в ступенчатых симметричных относительно осевой линии каналах. Симметричные расширяющиеся каналы являются популярным элементом машин и аппаратов химической технологии и используются в холодильной технике, процессах экструзии, формовании изделий из полимерных материалов, процессах прядения и многих других процессах. При этом геометрическая простота канала не приводит к предсказуемым симметричным течениям. Более того, течение характеризуется такими нелинейными эффектами, как асимметрией, вторичными циркуляционными областями и многими другими эффектами и представляет значительный интерес для исследователей для понимания физических особенностей таких течений.

В результате численных и экспериментальных исследований[1-4,9] показано, что при значениях числа Рейнольдса ниже некоторого порогового значения поток остается симметричным. Это симметричное течение становится неустойчивым при достижении числом Рейнольдса критической величины и в дальнейшем реализуется пара стационарных несимметричных циркуляционных зон, расположенных вблизи ступеньки канала. Таким образом, имеет место явление бифуркации решения нелинейных стационарных уравнений движения жидкости.

Следует отметить, что течение непроводящих ньютоновских жидкостей в ступенчатых каналах является тестовой проблемой, которой занимается достаточно много исследователей. В настоящий

момент важным являются попытки управления процессом потери симметрии потока. При течении электропроводящих жидкостей для управления можно использовать различные электрические и магнитные поля, наложенные на течение. В работах [5-6] исследовались МГД течения в ступенчатых каналах, содержащих местные сужения. В этих работах показано, что наложенное магнитное поле уменьшает область циркуляции вблизи ступеньки. Магнитное поле, наложенное на течение электропроводящей жидкости, приводит к появлению индуцированного электрического тока, который, взаимодействуя с магнитным полем, генерирует массовую пондеромоторную силу (силу Лоренца). В свою очередь, пондеромоторная сила оказывает заметное влияние на структуру течения проводящей жидкости [7,8].

Целью настоящего исследования является изучение МГД течения вязкой электропроводящей жидкости в присутствии внешнего поперечного постоянного магнитного поля в ступенчатом канале, изучение влияния магнитного поля на структуру течения, размеры и местоположение зон циркуляционных течений.

В настоящей работе двумерные нелинейные МГД уравнения, учитывающие пондеромоторную силу (силу Лоренца), решаются численно методом контрольного объема (КО). Полученные результаты согласуются с известными данными для непроводящих жидкостей. Основным результатом работы является анализ закономерностей влияния магнитного поля на структуру течения электропроводящих жидкостей в симметричных каналах, содержащих резкое расширение.

## 2. Математическая модель.

Представленная в работе физическая задача основана на исследовании стационарного течения вязкой несжимаемой проводящей жидкости, имеющей постоянную электрическую проводимость  $\sigma$ , постоянную плотность  $\rho$ , кинематическую вязкость  $\eta$ , постоянную магнитную проницаемость  $\mu_0$  в симметричном ступенчатом канале. Степень расширения канала принята равной 1:3. Поперечное стационарное однородное магнитное поле с магнитной индукцией  $\vec{B}_0$  действует вдоль оси  $OY$ . Схема течения и форма канала показана на рис. 1.

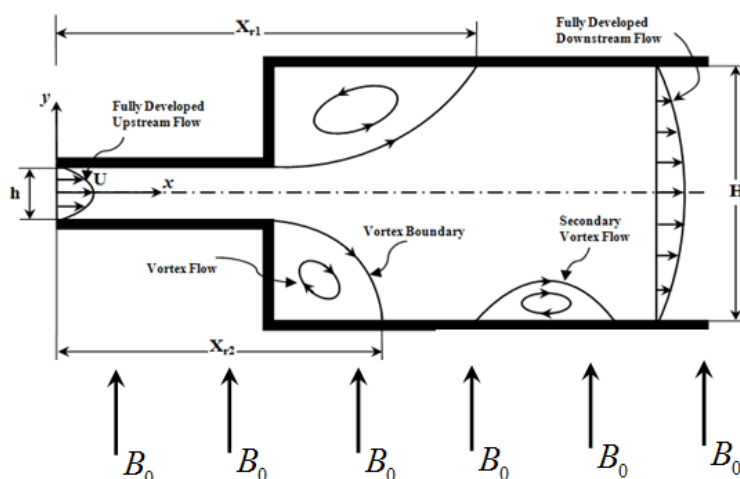


Рис.1. Схема течения проводящей жидкости в условиях взаимодействия с постоянным поперечным магнитным полем

В движущейся со скоростью  $\vec{V}(u, v)$  проводящей жидкости возникает электрический ток плотностью  $\vec{j}$  за счет местного электрического поля напряженностью  $\vec{E}$  и магнитного поля с магнитной индукцией  $\vec{B}_0$ , определяемый в соответствии с законом Ома:

$$\vec{j} = \sigma (\vec{E} + \vec{V} \times \vec{B}_0) \quad (1)$$

Пондеромоторная сила, возникающая вследствие взаимодействия магнитного поля с электрическим током, определяется из следующего выражения:

$$\vec{F} = \vec{j} \times \vec{B}_0 \quad (2)$$

При принятых допущениях система МГД уравнений сводится к следующим управляющим уравнениям [8]:

$$\rho (\vec{V} \cdot \nabla) \vec{V} = -grad P + \rho \eta \nabla^2 \vec{V} + \vec{j} \times \vec{B}_0 \quad (3)$$

$$div \vec{V} = 0 \quad div \vec{B}_0 = 0 \quad div \vec{E} = 0 \quad (4)$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = 0 \quad \operatorname{rot} \vec{B}_0 = \mu_0 \vec{j} \quad (5)$$

Учитывая, что векторы  $\vec{B}_0$  и  $\vec{j}$  имеют координаты  $\vec{B}_0(0, B_{00}, 0)$  и  $\vec{j}(0, 0, j)$ , а также пренебрегая внешним электрическим полем, запишем МГД уравнения в безразмерном виде. При этом вводятся следующие масштабы переменных:

$$\hat{x} = \frac{x}{h}, \quad \hat{y} = \frac{y}{h}, \quad \hat{u} = \frac{u}{U}, \quad \hat{v} = \frac{v}{U}, \quad \hat{P} = \frac{P}{\rho U^2}, \quad (6)$$

где  $h$  - масштаб длины,  $U$  - масштаб скорости (рис.1).

В этом случае МГД уравнения движения относительно безразмерных переменных запишутся в виде:

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{1}{Re} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) - \frac{Ha^2}{Re} u \quad (7)$$

$$u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{\partial P}{\partial y} + \frac{1}{Re} \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right), \quad (8)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0, \quad (9)$$

где  $Re = \frac{Uh}{\eta}$  - число Рейнольдса,  $Ha = B_0 h \sqrt{\sigma / \rho \eta}$  - число Хартмана, характеризующее относительное влияние внешнего магнитного поля.

Уравнения (7-9) записаны с учетом малости значения магнитного числа Рейнольдса:

$$Re_m = \sigma \mu_0 h U \ll 1 \quad (10)$$

В этом случае уравнения электродинамики и гидродинамики разделяются.

### 3. Граничные условия.

На границах области течения поставлены следующие граничные условия. На твердых стенках канала компоненты скорости равны нулю (реализуется гипотеза прилипания):

$$u = 0 \quad \text{и} \quad v = 0 \quad (11)$$

Во входном сечении задается постоянный профиль осевой скорости:

$$u = 1 \quad \text{и} \quad v = 0 \quad (12)$$

В выходном сечении постулировалось установившееся течение:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad \text{и} \quad v = 0 \quad (13)$$

Для обеспечения получения установившегося течения на выходе длина канала  $L$  принималась равной  $30h$ .

### 4. Метод решения.

Система уравнений (7-9) совместно с граничными условиями (11-13) решалась численно методом контрольных объемов. Сетка наносилась на область течения. Каждая неизвестная величина связана с точками контрольного объема (КО). Сетка является фиксированной в любой момент времени. Предполагается, что стороны каждого КО связаны с координатными осями. Схематично КО представлен на рис.2.

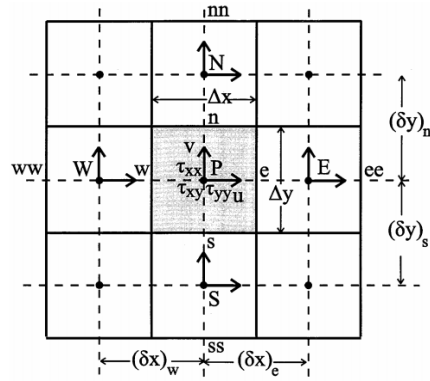
МГД уравнения движения в обобщенной форме можно представить в следующем виде:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \Lambda u \phi - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \Lambda u \phi - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) = S_\phi \quad (14)$$

где  $\Lambda$  - является плотностью жидкости;  $\phi$  - одна из зависимых переменных;  $\Gamma$  - коэффициент диффузии;  $S_\phi$  - источниковый член.

Интегрируя уравнение (14) по контрольному объему, получим следующее уравнение:

$$\int_V \frac{\partial}{\partial x} \left( \Lambda u \phi - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) dV + \int_V \left( \Lambda u \phi - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) dV = \int_V S_\phi dV \quad (15)$$



• pressure, velocities and stresses nodes

**Рис.2. КО связанный с узловой точкой P.**

Используя теорему Гаусса-Остроградского уравнение (14) может быть переписано в форме:

$$\int_A \frac{\partial}{\partial x} \left( \Lambda u \phi - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \cdot \vec{n} dA + \int_A \left( \Lambda u \phi - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \cdot \vec{n} dA = \int_V S_\phi dV \quad (16)$$

где  $A$  есть поверхность ограничивающая объем  $V$ , и  $\vec{n}$  - внешний орт к поверхности  $A$ .

Интегрирование уравнения (16) приводит к:

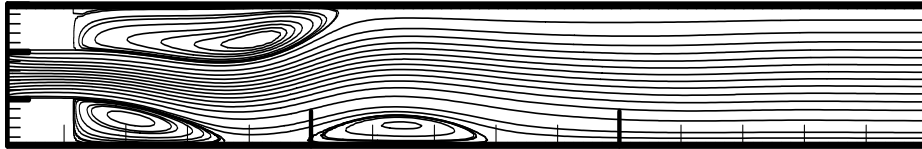
$$\left\{ [(\Lambda u \phi)_e - (\Lambda u \phi)_w] - \left[ \Gamma_e A_e \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_e - \Gamma_w A_w \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_w \right] \right\} + \left\{ [(\Lambda u \phi)_n - (\Lambda u \phi)_s] - \left[ \Gamma_n A_n \left( \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_n - \Gamma_s A_s \left( \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_s \right] \right\} = S_\phi \Delta V \quad (17)$$

где каждая величина в скобках определяется на соответствующей стороне КО.

Для контроля сходимости результатов и обеспечения независимости от выбранного шага конечноразностной сетки проведены расчеты на сгущающихся сетках. В результате этого анализа для расчетов была выбрана сетка размером 100x200 узлов.

### 5. Результаты моделирования.

В настоящей работе исследовалось влияние внешнего магнитного поля на течение проводящей жидкости. Полученные результаты сравнивались с данными, полученными в работе [7]. Получено хорошее согласование результатов. На рис.3 показаны линии тока при течении непроводящей ( $Ha = 0$ ) жидкости в ступенчатом канале при значении числа Рейнольдса  $Re = 130$ .



**Рис.3. Линии тока при течении непроводящей жидкости при  $Re = 130$ .**

Хорошо заметно наличие асимметрии в размерах циркуляционных зон вблизи угловых областей относительной осевой линии канала, а на нижней стенке заметно наличие зоны вторичного циркуляционного течения. Влияние поперечного магнитного поля характеризуется величиной числа Хартмана. Можно видеть, что с ростом значения числа Хартмана структура течения меняется. При достижении значения числа Хартмана величины  $Ha = 2.2$  вторичная циркуляционная область исчезает полностью, при этом асимметрия потока сохраняется (рис.4).

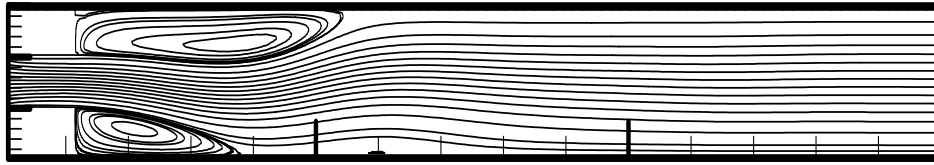


Рис.4. Линии тока при течении проводящей ( $Ha = 2.2$ ) жидкости при  $Re = 130$ .

Дальнейший рост значения числа Хартмана ( $Ha = 3.1$ ) приводит к тому, что восстанавливается симметричная структура потока (рис.5). Это может означать то, что внешнее магнитное поле действует избирательно. Оно подавляет несимметричную моду возмущений и оказывает слабое влияние на эволюцию симметричной моды возмущений.



Рис.5. Линии тока при течении проводящей ( $Ha = 3.1$ ) жидкости при  $Re = 130$ .

При дальнейшем увеличении значения числа Хартмана ( $Ha = 10.0$ ) можно наблюдать, что области с циркуляционным течением практически исчезают (рис.6). Данное обстоятельство означает, что при ( $Ha \geq 10.0$ ) внешнее поперечное магнитное поле практически полностью подавляет и симметричные возмущения, сохраняя незначительные симметричные зоны циркуляции.



Рис.6. Линии тока при течении проводящей ( $Ha = 10.0$ ) жидкости при  $Re = 130$ .

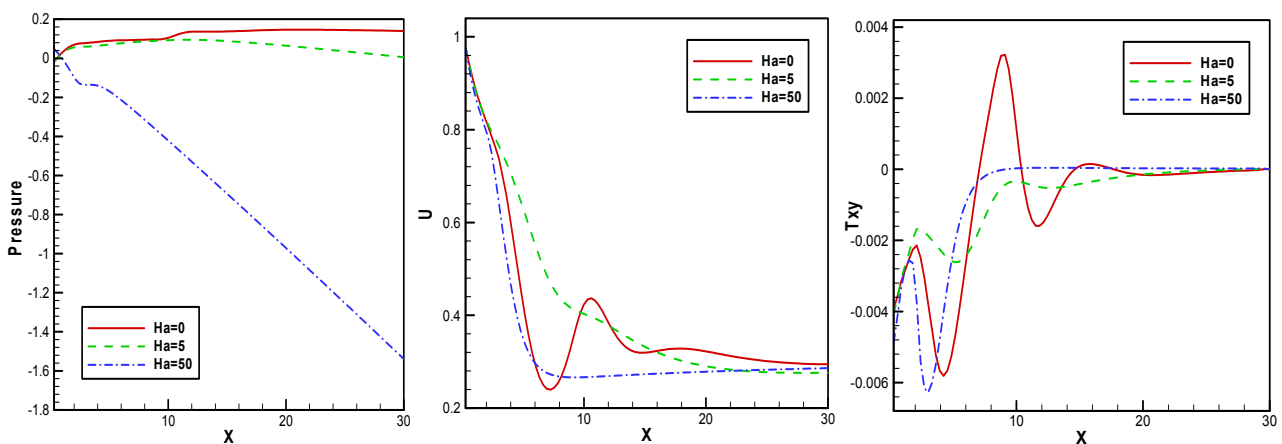


Рис.7. Распределение давления, осевой скорости и тангенциального напряжения вдоль осевой линии канала.

На рис.7 показано распределение давления, осевой скорости и тангенциального напряжения вдоль осевой линии для значения числа Рейнольдса  $Re = 130$  и различных значениях числа Хартмана.

Из анализа результатов, представленных на рис.7, можно видеть, что внешнее магнитное поле действует стабилизирующим образом на течение проводящей жидкости. Осцилляции скорости и тангенциального напряжения по длине канала исчезают.

## 6. Выводы.

Можно дать следующее физическое объяснение эффекту возникновения асимметричных течений вязких жидкостей в симметричных каналах, имеющих резкое расширение. Когда число Рейнольдса достаточно мало, течение устанавливается симметричным, а любые начальные возмущения будут подавляться посредством вязкой диссипации. С ростом значения числа Рейнольдса относительное стабилизирующее влияние вязкой диссипации уменьшается. Следовательно, существует критическое значение числа Рейнольдса, при котором еще соблюдается баланс между дестабилизирующим проникновением несимметричных возмущений вверх по потоку (конвекция несимметричных возмущений вверх по потоку), стабилизирующим эффектом вязкой диссипации и стабилизирующим влиянием основного изначально симметричного потока (конвекция симметричных возмущений вниз по потоку). При дальнейшем росте значения числа Рейнольдса () дестабилизирующие эффекты (конвекция несимметричных возмущений вверх по потоку) становятся доминирующими, и изначально симметричная форма течения становится неустойчивой. Дальнейший рост амплитуды асимметричных возмущений ограничивается конвективными и диссипативными эффектами, происходящими в потоке. Таким образом, комбинация перечисленных эффектов и приводит к установлению устойчивой ассимметричной формы течения при значении числа Рейнольдса ().

В работе показана возможность управления формой течения проводящей жидкости путем наложения внешнего постоянного поперечного магнитного поля. Результаты моделирования показывают, что наложенное магнитное поле обладает стабилизирующим эффектом и подавляет возникающие в потоке возмущения. Видно, что с ростом магнитного числа Хартмана асимметрия в структуре течения исчезает, течение становится симметричным. При дальнейшем росте значения числа Хартмана размеры циркуляционных областей, расположенных вблизи угловых точек, уменьшаются и при  $Ha > 10$  становятся пренебрежимо малыми.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Durst F, Melling A and Whitelaw JH. Low Reynolds number flow over a plane symmetrical sudden expansion. Journal of Fluid Mechanics. 1974, v.64, p.111-128.
2. Fearn RM, Mullin T, Cliffe KA. Nonlinear flow phenomena in a symmetric sudden expansion. Journal of Fluid Mechanics. 1990, v.211, p.595-608.
3. Cherdron W, Durst F, Whitelaw JH. Asymmetric flows and instabilities in symmetric ducts with sudden expansion. Journal of Fluid Mechanics. 1978, v.84, p.13-31.
4. Durst F, Pereira JC, Tropea C. The plane symmetric sudden expansion flow at low Reynolds numbers. Journal of Fluid Mechanics. 1993, v.248, p.567-581.
5. Drikakis D. Bifurcation phenomena in incompressible sudden expansion flows. Phys. Fluid. 1997, v.9, p.76-86.
6. Gad-el-Hak M, Bushnell DM. Separation control. Review Trans. ASME J. Fluids Engg. 1991, v.113, p.5-30.
7. Midya C, Layek GC, Gupta AS, Mahapatra TR. Magnetohydrodynamics viscous flow separation in a channel with constrictions. Trans. ASME J. Fluids Engg. 2003, v.125, p.952-962.
8. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа, М.: Наука, 1987, 840 с.
9. Hawa T., Rusak Z. The dynamics of a laminar flow in a symmetric channel with sudden expansion, Journal of Fluid Mechanics. 2001, v.436, p.283-320.

*Алиев К.М.,*

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»;*

*Тазюкова А.Ф.,*

*ФГБОУ ВПО «Казанский федеральный университет»;*

*Лутфуллина Г.Н.,*

*ГБОУ ВПО «Альметьевский государственный нефтяной институт»;*

*Кутузова М.А.,*

*Нижнекамский химико-технологический институт*

*(филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»*

## МОДЕЛИРОВАНИЕ МГД ТЕЧЕНИЙ НЕЛИНЕЙНО-ВЯЗКИХ ЖИДКОСТЕЙ

### 1. Введение.

Исследование течений жидкостей в симметричных каналах с резким расширением важны в теоретической и прикладной гидромеханике, особенно при изучении природы отрывных течений. Характерной особенностью таких течений является наличие ступеньки в канале и зоны

циркуляционного течения за ступенькой. При этом на размеры зоны циркуляционного течения оказывают влияние многие факторы, зависящие от свойств жидкости, конструкции ступеньки и параметров процесса. В последние годы наблюдается повышенный интерес к исследованию проблемы втекания жидкости во внезапно расширяющиеся каналы. Практическое значение течений в резко расширяющихся каналах связано с ее многочисленными приложениями, такими как управление пограничными слоями, течение в диффузорах и конфузорах, анализом возникающих акустических волн, многочисленными приложениями в медицине. Симметричные расширяющиеся каналы являются популярным элементом машин и аппаратов химической технологии и используются в холодильной технике, процессах экструзии, формовании изделий из полимерных материалов, процессов прядения, в мембранной технологии и многих других процессах и аппаратах. При этом геометрическая простота канала не приводит к предсказуемым симметричным течениям. Более того, течение характеризуется такими эффектами, как асимметрией, вторичными циркуляционными течениями и многими другими нелинейными эффектами и представляют значительный интерес для исследователей для понимания физических особенностей таких течений.

Экспериментально обнаружено [1-5], что при течении жидкости с числом Рейнольдса ниже некоторого критического значения, поток остается симметричным. Это симметричное течение становится неустойчивым при достижении некоторого критического значения числа Рейнольдса и образуется пара несимметричных по отношению к оси канала зон с циркуляционным течением.

Результаты исследований несимметричных течений ньютоновской вязкой жидкости в расширяющихся симметричных каналах, благодаря работам Ферна, Дурста, Меллинга, Друкакиса, Оливейры и многих других авторов, становятся известными широкому кругу специалистов. Получено достаточно много результатов по определению критического значения числа Рейнольдса, формы циркуляционных зон и т.д. В настоящее время назрела необходимость исследования течений неньютоновских жидкостей. Исследование особенностей явления бифуркации в неньютоновских жидкостях должно привести к росту эффективности технологических процессов, в которых используются расширяющиеся каналы.

В настоящий момент важным являются попытки управления процессом потери симметрии потока. При течении электропроводящих жидкостей для управления можно использовать различные электрические и магнитные поля, наложенные на течение. В работе [6] исследовались МГД течения в ступенчатых каналах, содержащих местные сужения. В этой работе показано, что наложенное магнитное поле уменьшает область циркуляции.

Целью исследования является изучение МГД течения нелинейно-вязкой электропроводящей жидкости в присутствии внешнего поперечного постоянного магнитного поля в расширяющемся канале, изучение влияния магнитного поля на структуру течения, размеры и местоположение зон циркуляционных течений.

В настоящей работе двумерные нелинейные МГД уравнения, учитывающие пондеромоторную силу (силу Лоренца), решаются численно методом контрольного объема (КО). В качестве реологического конститутивного соотношения принят степенной закон. Основным результатом работы является анализ закономерностей комплексного влияния аномалии вязкости и магнитного поля на форму течения электропроводящих жидкостей в симметричных каналах, содержащих резкое расширение.

## 2. Математическая модель.

Представленная в работе физическая задача основана на исследовании стационарного течения нелинейно-вязкой несжимаемой проводящей жидкости, имеющей постоянную электрическую проводимость  $\sigma$ , постоянную плотность  $\rho$ , зависящую от второго инварианта тензора скоростей деформаций, кинематическую вязкость  $\eta$ , постоянную магнитную проницаемость  $\mu_0$ . Степень расширения канала принята равной 1:3. Поперечное стационарное однородное магнитное поле с магнитной индукцией  $\vec{B}_0$  действует вдоль оси  $oy$ . Схема течения и форма канала показана на рис. 1.

В движущейся со скоростью  $\vec{V}(u, v)$  проводящей нелинейно-вязкой жидкости возникает электрический ток плотностью  $\vec{j}$  за счет местного электрического поля напряженностью  $\vec{E}$  и магнитного поля с магнитной индукцией  $\vec{B}_0$ , определяемый в соответствии с законом Ома:

$$\vec{j} = \sigma (\vec{E} + \vec{V} \times \vec{B}_0). \quad (1)$$

Пондеромоторная сила, возникающая вследствие взаимодействия магнитного поля с электрическим током, определяется из следующего выражения:

$$\vec{F} = \vec{j} \times \vec{B}_0 \quad (2)$$

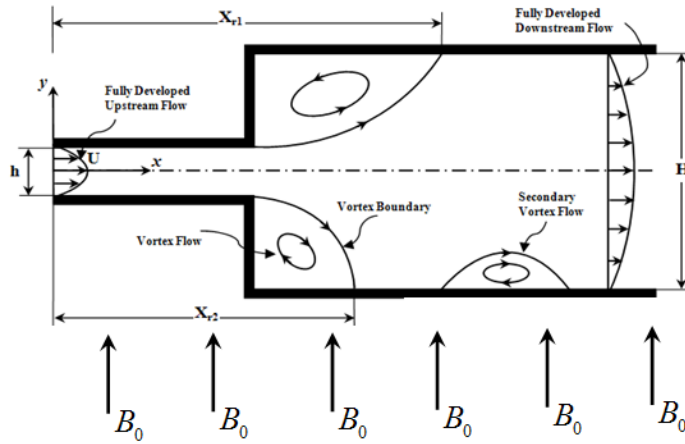


Рис.1. Схема течения проводящей жидкости в условиях взаимодействия с постоянным поперечным магнитным полем.

При принятых допущениях система МГД уравнений сводится к следующим управляющим уравнениям:

$$\rho(\vec{V} \cdot \vec{\nabla})\vec{V} = -gradP + \vec{\nabla} \cdot \vec{\tau} + \vec{j} \times \vec{B}_0 \quad (3)$$

$$div\vec{V} = 0 \quad div\vec{B}_0 = 0 \quad div\vec{E} = 0 \quad (4)$$

$$rot\vec{E} = 0 \quad rot\vec{B}_0 = \mu_0\vec{j} \quad (5)$$

где  $\vec{V}$  - вектор скорости,  $p$  - давление,  $\vec{\tau}$  - девиатор напряжения,  $\rho$  - плотность и  $\vec{\nabla} = \vec{i}\frac{\partial}{\partial x} + \vec{j}\frac{\partial}{\partial y}$ .

В качестве конститутивного реологического уравнения, связывающего неньютоновские напряжения с градиентом скорости, принимается модель обобщенной ньютоновской жидкости (степенная модель):

$$\vec{\tau} = \mu\vec{\dot{\gamma}} \quad (6)$$

где  $\vec{\dot{\gamma}} = \vec{\nabla} \cdot \vec{V} + \vec{\nabla} \cdot \vec{V}^T$  тензор скоростей деформаций, а  $\mu = \mu(\dot{\gamma}) = K\dot{\gamma}^{n-1}$  эффективная динамическая

вязкость. Обобщенное число Рейнольдса  $Re$  определяется как  $Re = \frac{\rho U^{2-n} L^n}{K}$ , где  $U$  характерная скорость (определяемая как средняя скорость),  $L$  - половина ширины канала во входном сечении,  $K$  и  $n$  консистенция и показатель неньютоновости для степенной модели соответственно.

Вводятся следующие масштабы переменных:

$$\hat{x} = \frac{x}{h}, \quad \hat{y} = \frac{y}{h}, \quad \hat{u} = \frac{u}{U}, \quad \hat{v} = \frac{v}{U}, \quad \hat{p} = \frac{P}{\rho U^2} \quad (6)$$

где  $h$  - масштаб длины,  $U$  - масштаб скорости (рис.1).

Учитывая, что векторы  $\vec{B}_0$  и  $\vec{j}$  имеют координаты  $\vec{B}_0(0, B_0, 0)$  и  $\vec{j}(0, 0, j)$ , а также пренебрегая внешним электрическим полем, запишем МГД уравнения в безразмерном виде:

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{1}{Re} \left( \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{d\tau_{xy}}{dy} \right) - \frac{Ha^2}{Re} u \quad (7)$$

$$u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{\partial P}{\partial y} + \frac{1}{Re} \left( \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} \right) \quad (8)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (9)$$



где  $Re$  - число Рейнольдса,  $Ha = B_0 h \sqrt{\sigma / \rho \eta}$  - число Хартмана, характеризующее относительное влияние внешнего магнитного поля.

Уравнения (7-9) записаны с учетом малости значения магнитного числа Рейнольдса:

$$Re_m = \sigma \mu_0 h U \ll 1 \quad (10)$$

В этом случае уравнения электродинамики и гидродинамики разделяются.

На границах области течения поставлены следующие граничные условия. На твердых стенках канала компоненты скорости равны нулю (реализуется гипотеза прилипания):

$$u = 0 \quad \text{и} \quad v = 0 \quad (11)$$

Во входном сечении задается постоянный профиль осевой скорости:

$$u = 1 \quad \text{и} \quad v = 0 \quad (12)$$

В выходном сечении постулировалось установившееся течение:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad \text{и} \quad v = 0 \quad (13)$$

Для обеспечения получения установившегося течения на выходе длина канала  $L$  принималась равной  $30H$ .

Система уравнений (7-9) совместно с граничными условиями (11-13) решалась численно методом контрольных объемов. Сетка наносилась на область течения. Каждая неизвестная величина связана с точками контрольного объема (КО). Сетка является фиксированной в любой момент времени. Предполагается, что стороны каждого КО связаны с координатными осями.

Для контроля сходимости результатов и обеспечения независимости от выбранного шага конечноразностной сетки проведены расчеты на сгущающихся сетках. В результате этого анализа для расчетов была выбрана сетка размером  $200 \times 500$  узлов.

### 3. Результаты моделирования.

В настоящей работе исследовалось влияние внешнего магнитного поля на течение проводящей нелинейно-вязкой жидкости. На рис.2 показаны контуры линий тока при течении непроводящей ( $Ha = 0$ ) жидкости в ступенчатом канале при значении числа Рейнольдса  $Re = 200$  для псевдопластика ( $n = 0.8$ ), ньютоновской жидкости ( $n = 1$ ) и дилатантной жидкости ( $n = 1.2$ ). Хорошо заметно наличие асимметрии в размерах циркуляционных зон вблизи угловых областей относительной осевой линии канала. Для ньютоновской и дилатантной жидкости характерно образование на нижней стенке зоны вторичного циркуляционного течения. Причем в случае дилатантной жидкости обнаружено (рис.2с, рис.3), что вторичное течение имеет структуру течения с двумя центрами циркуляции. Следует отметить, что в пределах принятых параметров в случае течения ньютоновской и псевдопластичной жидкостей обнаруженный эффект не проявился. На рис.3 более подробно показано парное циркуляционное течение, характерное, как уже отмечено, только для дилатантных жидкостей. Таким образом, существенное увеличение эффективной вязкости и тангенциальных напряжений у стенки канала приводит к появлению эффекта парности вторичного циркуляционного течения.

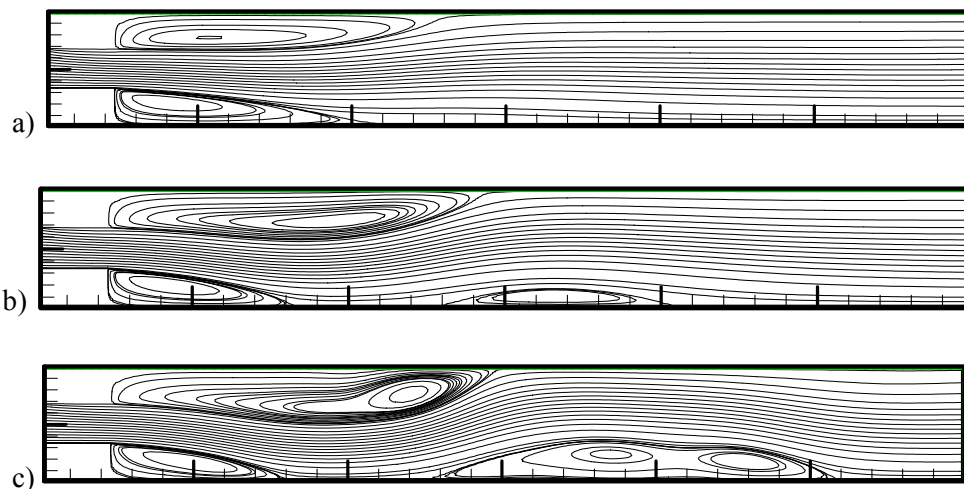


Рис.2. Контурные линии тока, а)псевдопластик; б)ньютоновская жидкость; в)дилатантная жидкость.

Стоит также отметить, что для псевдопластика вторичное течение отсутствует (рис.2а) полностью, что является следствием значительного уменьшения эффективной вязкости и сдвиговых напряжений вблизи нижней стенки канала. В дальнейшем исследовалось влияние поперечного магнитного поля на картину течения.

Поскольку это влияние характеризуется величиной числа Хартмана, то можно видеть, что с ростом значения числа Хартмана структура течения меняется. Влияние магнитного поля при небольшом значении числа Хартмана ( $Ha = 1.0$ ) и величины показателя неньютоновости представлено на рис.4.

На этом рисунке показаны контуры линий тока при течении проводящей нелинейно-вязкой жидкости в ступенчатом канале при значении числа Рейнольдса  $Re = 200$  для псевдопластика ( $n = 0.8$ ), ньютоновской жидкости ( $n = 1$ ) и дилатантной жидкости ( $n = 1.2$ ). Можно видеть, что для ньютоновской жидкости вторичное течение исчезло, а для дилатантной жидкости парное циркуляционное течение вырождается в циркуляционное движение с одним центром. При этом можно заметить (рис.4а), что для псевдопластика течение практически восстановило симметричную форму потока, тогда как для ньютоновской и дилатантной жидкостей (рис.4в, рис.4с) сохраняется асимметрия потока.

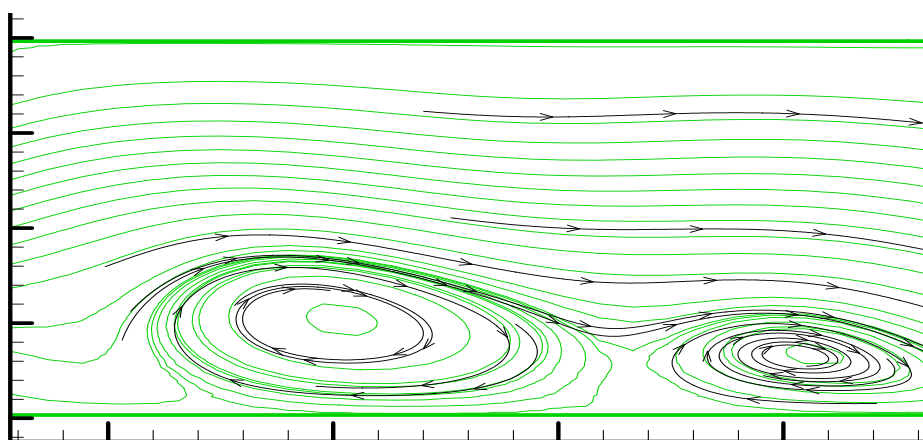


Рис.3. Контурные линии тока для дилатантной жидкости.

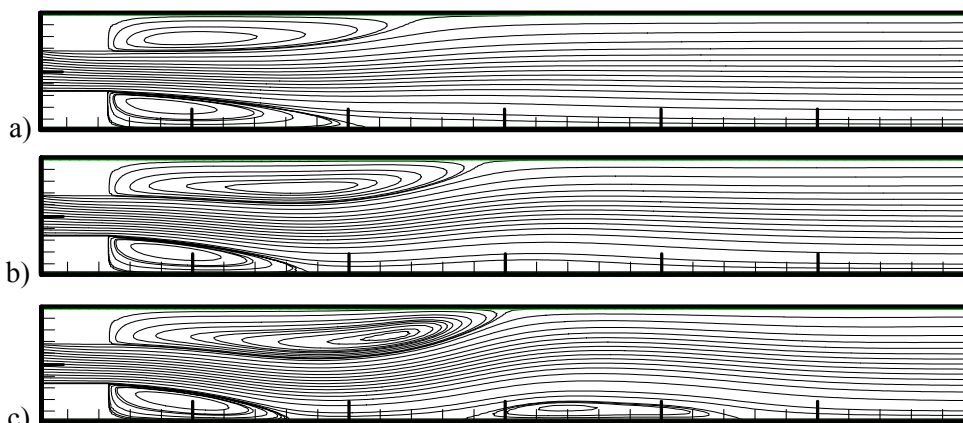


Рис.4. Контурные линии тока, а) псевдопластик; б) ньютоновская жидкость; в) дилатантная жидкость.

Дальнейший рост значения числа Хартмана ( $Ha = 6$ ) при постоянном значении числа Рейнольдса приводит к тому, что при всех значениях показателя неньютоновости восстанавливается симметричная структура потока (рис.5). При этом форма течения для псевдопластика, ньютоновской и дилатантной жидкостей практически одинакова и симметрична относительно оси канала. Это может означать то, что внешнее магнитное поле действует избирательно. Оно полностью подавляет несимметричную моду возмущений и оказывает меньшее влияние на эволюцию симметричной моды возмущений. Подобная избирательность действия внешнего магнитного поля основана, на наш взгляд, на особенностях влияния вязкой диссипации для нелинейно-вязких жидкостей на взаимодействие мод возмущений и внешнего магнитного поля.

При дальнейшем увеличении значения числа Хартмана ( $Ha = 10.0$ ) можно наблюдать, что области с циркуляционным течением практически исчезают для всех исследованных типов жидкостей (рис.6).

Данное обстоятельство означает, внешнее поперечное магнитное поле оказывает заметное влияние на амплитуду возмущений, сохраняя симметричность потока.

На рис.7 показано распределение осевой скорости и тангенциального напряжения вдоль осевой линии при течении нелинейно-вязкой жидкости для значения числа Рейнольдса  $Re = 200$  при различных значениях показателя неньютоновости и различных значениях числа Хартмана.

Из анализа результатов, представленных на рис.7, можно видеть, что внешнее магнитное поле действует стабилизирующим образом на течение нелинейно-вязкой проводящей жидкости. Осцилляции скорости и тангенциального напряжения по длине канала исчезают.

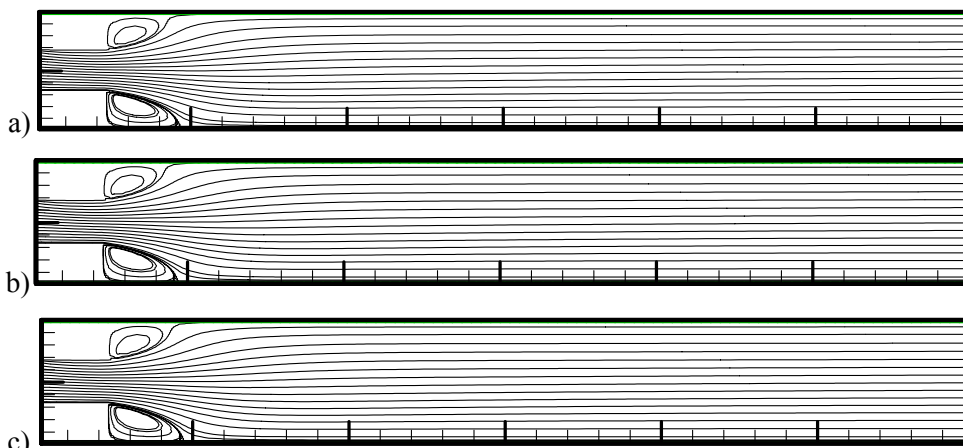
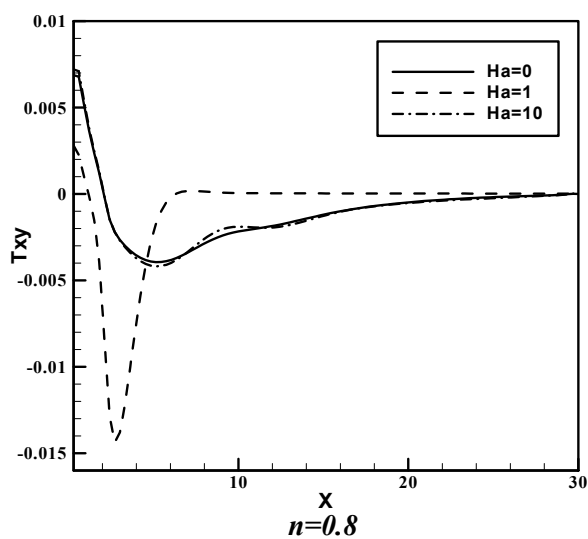
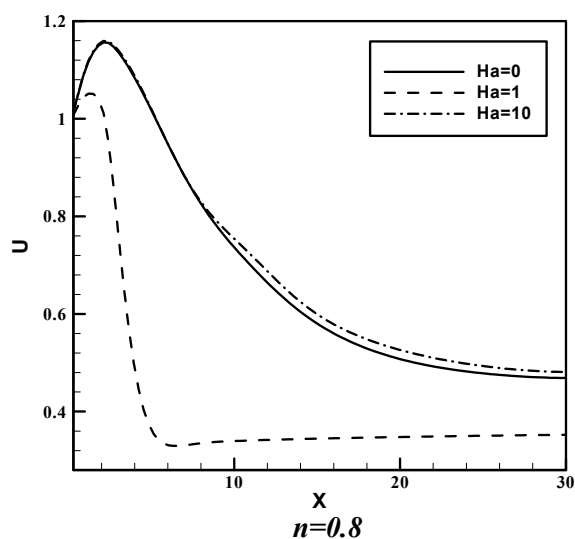
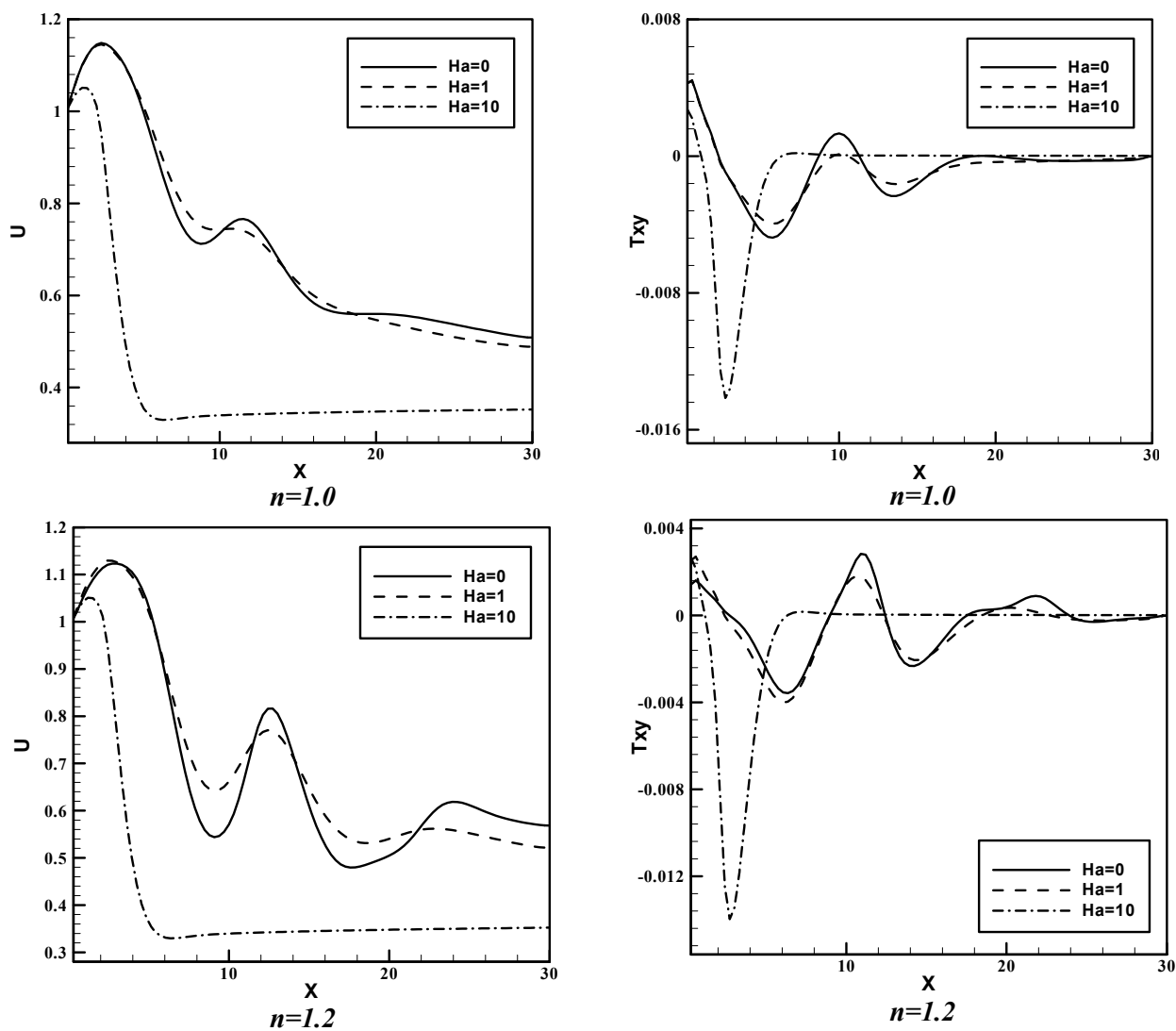


Рис.5. Контурные линии тока, а) псевдопластик; б) ньютоновская жидкость; в) дилатантная жидкость.



Рис.6. Контурные линии тока при течении проводящей нелинейно-вязкой жидкости при  $Re = 200$ .





**Рис.7. Влияние значения числа Хартмана на осевую скорость и касательное напряжение при различных значениях показателя неньютоновости.**

#### 4. Выводы.

Наличие резкого расширения в симметричных каналах приводит к разнообразным формам течения, в том числе и несимметричным по отношению к оси канала. Особенности реологического поведения нелинейно-вязких жидкостей придает течению за ступенькой много дополнительных свойств: появление вторичной циркуляционной зоны со сдвоенным центром (дилатантная жидкость) или полное отсутствие вторичной циркуляционной зоны (псевдопластик). В работе показано, что при течении непроводящей псевдопластичной жидкости вторичная циркуляционная область не возникает, а при течении вязкой ньютоновской жидкости возникает вторичная циркуляционная область с одиночным вихрем. В случае течения дилатантной жидкости возникает парное циркуляционное течение с двумя центрами циркуляции (рис.3). Такое поведение может быть связано со значительным влиянием аномалии вязкости на величину сдвиговых напряжений вблизи стенок канала. Также показана возможность управления течением проводящей нелинейно-вязкой жидкости путем наложения внешнего постоянного поперечного магнитного поля, обладающего стабилизирующим эффектом и подавляющим возникающие в потоке возмущения. Видно, что с ростом магнитного числа Хартмана  $Ha > 6$  асимметрия в структуре течения исчезает, течение становится симметричным. При дальнейшем росте значения числа Хартмана, размеры циркуляционных областей, расположенных вблизи угловых точек, уменьшаются и при  $Ha \geq 10$  становятся пренебрежимо малыми.

Проверка используемого алгоритма на известных задачах, а также сравнение с численными и экспериментальными данными других авторов дает уверенность в достоверности полученных результатов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Durst F, Melling A and Whitelaw JH. Low Reynolds number flow over a plane symmetrical sudden expansion. Journal of Fluid Mechanics. 1974, v.64, p.111-128.
2. Fearn RM, Mullin T, Cliffe KA. Nonlinear flow phenomena in a symmetric sudden expansion. Journal of Fluid Mechanics. 1990, v.211, p.595-608.
3. Cherdron W, Durst F, Whitelaw JH. Asymmetric flows and instabilities in symmetric ducts with sudden expansion. Journal of Fluid Mechanics. 1978, v.84, p.13-31.
4. Tazyukov F.Kh., Khalaf H.A Numerical Simulation of Flow of Shear-Thinning Fluids in a Symmetric Channel with a Suddenly Expanded and Contracted Part, Transactions of academenergo, -2011, -№ 4, -С.38-49.
5. H.A. Khalaf, F.Kh. Tazyukov, B.A. Snigerev, K.M. Aliev, F.A. Garifullin, Bifurcation Phenomena in the Flow of Non-Newtonian Fluids in a Symmetric Channel with a Suddenly Expanded and Contracted Part, 7th Annual European Rheology Conference, Suzdal, 10-14 May, 2011.
6. Midya C, Layek G.C, Gupta A.S, Mahapatra T.R. Magnetohydrodynamics viscous flow separation in a channel with constrictions. Trans. ASME J. Fluids Engg. 2003, v.125, p.952-962.

**Ахметов Б.В.,  
Нуриева Э.Н.,**

*Нижнекамский химико-технологический институт  
(филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»*

## РАЗМЫШЛЕНИЯ О ПРЕОБРАЗОВАНИИ ЭНЕРГИИ

Карно, Клаузиус и их последователи при изучении превращения энергии ограничились рассмотрением лишь тепловой энергии, что привело их к сужению решения проблемы преобразования энергии при её практическом использовании для совершения полезного действия системы над окружающей средой. Энергия системы (окружающей среды – тоже), в совокупности, состоит не только из тепловой энергии, отождествляемой с теплотой. В любом случае при самопроизвольных процессах происходит «обесценивание» энергии в целом, независимо от формы, в которой она в системе находится. При этом не обязательно, чтобы осуществлялось «полезное действие», то есть работа: оно может быть совершенно бесполезным, но, главное, наблюдается переход («протекание») энергии из системы в окружающую среду. Определяющим, направляющим фактором этого процесса является не количественное содержание энергии в системе, а избыток её «уровня» относительно окружающей среды, то есть фактор интенсивности энергии, её качественная характеристика. Процесс «перетекания» энергии продолжается до выравнивания значений качественных характеристик («уровней») энергии системы и окружающей среды. Часть энергии системы при этом оказывается «запертой» в ней противодействием повысившегося «уровня» энергии среды, произошедшего за счёт притока в неё энергии из системы. Не действие ли это сообщающихся сосудов (гидравлика)? Тогда что же побудило исследователей отказаться от теплорода, которому приписывались свойства текучей жидкости?

Проследим за энергетическими изменениями системы и окружающей среды при самопроизвольном перемещении энергии и попытаемся определить параметры положения равновесия между системой и средой.

Пусть система содержит энергию  $E_1$ , с уровнем её интенсивности  $x_1$ , а уровень интенсивности энергии среды, равной  $x_2$ , ниже уровня  $x_1$ . Тогда при открывании «прохода» для энергии она «потечёт» от системы к окружающей среде. В результате уровни интенсивностей энергий системы и среды выровняются на  $x^*$  - установится равновесие, а энергия системы станет равной  $E^*$ . Согласно закону сохранения, окружающая среда примет от системы энергию, равную

$$E_{\text{своб.}} = (E_1 - E^*),$$

и уровень интенсивности её энергии повысится на  $(x^* - x_2)$ . При этом часть энергии системы, равная

$$E_{\text{зап.}} = (E^* - E_2),$$

окажется «запертой» в системе. Здесь  $E_2$  - значение энергии системы, соответствующее её интенсивности  $x_2$ , равной значению интенсивности энергии среды в начале процесса.

Энергия системы - функция её состояния, следовательно, и изменения её энергии

$$E_{\text{своб.}} = (E_1 - E^*), \text{ а также } E_{\text{зап.}} = (E^* - E_2)$$

являются изменениями функций её состояния. Очевидно, что

$$E_{\text{своб.}} = (E_1 - E^*) \text{ и } E_{\text{зап.}} = (E^* - E_2) \text{ взаимозависимы:}$$

$$E_{\text{своб.}} + E_{\text{зап.}} = (E_1 - E^*) + (E^* - E_2) = E_1 - E_2 = \Delta E^0.$$

В этой взаимной зависимости существенную роль играет окружающая среда. Попытаемся продемонстрировать эту роль.

Допустим, что энергия системы находится в функциональной зависимости от интенсивностного ( $x$ ) и экстенсивностного ( $y$ ) параметров её состояния:

$$E_{\text{сист.}} = f(x, y).$$

Тогда и энергия окружающей среды находится в подобной же функциональной зависимости от её интенсивностного ( $x$ ) и экстенсивностного ( $z$ ) параметров состояния:

$$Y_{\text{сред.}} = F(x, z).$$

Отсюда следует несколько выводов:

приращение энергии окружающей среды равно

$$(E_1 - E^*) = \Delta f(x^* - x_2, z) = \Delta F(x_1 - x^*, y);$$

«запертая» энергия системы составляет

$$(E^* - E_2) = \Delta F(x^* - x_2, y).$$

В приведённых зависимостях имеется общий для обоих тел параметр - фактор интенсивности  $x$ , равновесное значение  $x^*$  которого имеет принципиальный интерес. Факторы экстенсивностей ( $y$  - для системы и  $z$  - для окружающей среды) различаются, что несколько усложняет дальнейшее рассмотрение проблемы.

Попытаемся подойти к проблеме с позиции взаимосвязи интенсивностных и экстенсивностных характеристик энергии. Согласно законам математики, их произведения выражают количественные значения энергий и являются их соответствующими функциями. Тогда произведения соответствующих значений этих величин, характеризующих состояния рассматриваемых тел (системы и окружающей среды) могут оцениваться как функции состояний этих тел. Продолжая рассуждения, приходим к умозаключению, что экстенсивностные свойства  $y$  и  $z$  являются **суммарными показателями энергоёмкостей** рассматриваемой системы и окружающей среды соответственно. Из этого следует:

$$E_{\text{своб.}} = (x_1 - x_2) y = (x^* - x_2) z \text{ и } E_{\text{зап.}} = (x_1 - x_2) y = (x^* - x_2) z.$$

Несложные математические преобразования этих выражений приводит к следующим соотношениям:

равновесное значение фактора интенсивности равно

$$x^* = \frac{x_1 y - z x_2}{z + y};$$

свободная энергия процесса составляет

$$E_{\text{своб.}} = \frac{x_1 - x_2}{z + y} y z;$$

связанная энергия процесса равна

$$E_{\text{зап.}} = \frac{x_1 - x_2}{z + y} y^2;$$

количество энергии, участвующей в процессе, равно

$$\Delta E^0 = (x_1 - x_2) y;$$

коэффициент использования задействованной энергии равен

$$\text{к.п.д.} = \frac{z}{z + y}.$$

Из полученных результатов следуют неожиданные выводы:

а) все характеристики процесса преобразования энергии в полезное действие над средой зависят как от исходной разности потенциалов ( $x_1 - x_2$ ), определяющих направление процесса, так и от энергоёмкостей системы ( $y$ ) и среды ( $z$ );

б) коэффициент преобразования энергии в активную форму (к.п.д.) в основном определяется энергоёмкостью ( $z$ ) окружающей среды, но никак не исходной разностью потенциалов ( $x_1 - x_2$ ) между системой и средой.

Здесь следует отметить, что «перетекание свободной энергии в окружающую среду может сопровождаться не только работой ( $W$ ). Но и её диссипацией в теплоту ( $Q_{\text{дисс.}}$ ). Это никак не отразится на значении «связанной» энергии ( $E_{\text{зап.}}$ ) и, согласно закону сохранения энергии будем иметь лишь:

$$\Delta E^0 = W + Q_{\text{дисс}} + E_{\text{зап.}}$$

Значение теплового засорения окружающей среды, как и значение «связанной» энергии системы при этом не изменится:

$$Q_{\text{засор.}} = E_{\text{своб.}} = W + Q_{\text{дисс.}}$$

Неясным остаётся вопрос об энтропии... Когда речь шла о преобразовании теплоты в работу, вроде бы, всё сходилось. Ну а теперь что?.. Кто следующий?

**Аюпов И.И.,**

ГБОУ СПО «Нижекамский нефтехимический колледж»;

**Чернышева Т.Н.,**

ГБОУ СПО «Нижекамский нефтехимический колледж»;

**Кутузова Г.С.,**

Нижекамский химико-технологический институт

(филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»;

**Кутузов А.Г.,**

ГБОУ СПО «Нижекамский нефтехимический колледж»

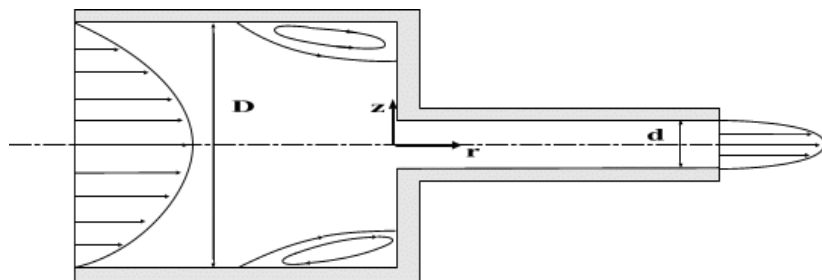
## МОДЕРНИЗАЦИЯ ЭКСТРУЗИОННОЙ ГОЛОВКИ

Качество изделий, получаемых экструзией, и производительность экструдеров во многом определяется возникновением эластической турбулентности. Важное влияние на экструзию полимерных материалов оказывают следующие эффекты[1]: пульсации давления, связанные с образованием застойных зон в угловых областях формующего канала экструзионной головки, периодическое проскальзывание экструдата, связанное с ориентацией макромолекул полимеров в пристенных слоях расплава ( $\pi$ -эффект) и наличием значительных пиков напряжений и давления в выходном сечении формующей головки. Представленная работа посвящена исследованиям течения вязкоупругих жидкостей в формующем канале экструзионной головки, по результатам которых предложены практические рекомендации по совершенствованию конструкции этого канала и проектированию режимов переработки полимерных материалов в экструдерах.

### 1. Течение полимеров во входном канале экструзионной головки.

Исследуется одна из причин неустойчивого течения экструдата: образование застойных зон в угловых областях формующего канала экструзионной головки.

*Математическая модель.* Рассмотрим следующую модель течения вязкоупругой жидкости в канале с резким сужением, характерным для экструзионной головки (рис.1). В верхней области потока жидкость имеет полностью развитый профиль, затем входит в экструзионную головку, характеризуемую резким сужением потока, и далее движется в плоской щели или в цилиндрическом капилляре. На твердых стенках выполняется условие прилипания. На выходе из канала задаются условия установившегося потока: поперечная компонента скорости равна нулю, а продольная компонента скорости изменяется только по радиусу.



**Рис. 1. Схема течения в формующем канале экструзионной головки.**

Основными уравнениями, описывающими установившееся течение несжимаемой жидкости с постоянными свойствами при отсутствии внешних сил, являются уравнения Навье-Стокса и уравнение неразрывности, имеющие следующий вид:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{V} = 0, \quad (1)$$

$$\rho (\vec{V} \cdot \vec{\nabla}) \vec{V} = -\vec{\nabla} P + \vec{\nabla} \cdot \tilde{\tau}. \quad (2)$$

Для описания вязкоупругих свойств жидкости была выбрана релаксационная модель Максвелла-В (UCM), предсказывающая упругие свойства жидкости:

$$\tilde{\tau} + \lambda \overset{\nabla}{\tilde{\tau}} = \mu \overset{\nabla}{D}, \quad (3)$$

где  $\lambda$  - время релаксации,  $\mu$  - вязкость,  $\tilde{D}$  - тензор скоростей деформации.

$$\overset{\nabla}{\tilde{\tau}} = \frac{\partial \tilde{\tau}}{\partial t} + (\tilde{V} \cdot \tilde{\nabla}) \tilde{\tau} - \tilde{L} \cdot \tilde{\tau} - \tilde{\tau} \cdot \tilde{L}^T \quad (4)$$

Граничные условия поставлены в соответствие с описанием математической модели процесса. Для моделирования течения расплава полимера в зоне насадки экструдера были использованы две расчетные схемы процесса: одна схема (рис.1) представляет собой канал, характеризующийся резким сужением; другая схема характеризуется плавным переходом из широкой части канала в узкую часть, являющуюся элементом формообразующей насадки.

Расчеты проводились методом контрольных объемов с использованием модифицированного алгоритма *SIMPLER*. При написании источниковых членов была применена схема расщепления напряжений на вязкоупругую и вязкую части. Расчеты проводились на четырех различных сетках, соответствующих различной форме расчетной области и характеризующихся переменным шагом и различным количеством узлов. Расчеты проведены для различных чисел Дебори в интервале от нуля до пяти и для постоянного значения числа Рейнольдса  $Re=0.05$ . На рис.2,3 приведены данные по численному моделированию течения жидкости UCM в плоском канале при значении числа Дебори  $De=2.0$ . Из этих рисунков можно видеть, что сглаживание входного участка приводит к некоторому уменьшению размеров области циркуляционного течения при небольших значениях времени релаксации напряжения. Данный вывод четко прослеживается на рис.4, на котором приведены также данные по экспериментальному исследованию зависимости размеров циркуляционной области для 2,5% раствора полиизобутилена и полибутена в декалине, хорошо описываемого конститутивной реологической моделью типа UCM. Полученные в настоящем исследовании теоретические результаты удовлетворительно согласуются с представленными экспериментальными данными.

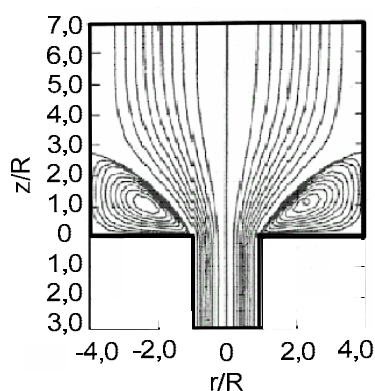


Рис.2.Контурсы линий тока в канале со ступенчатым сужением.

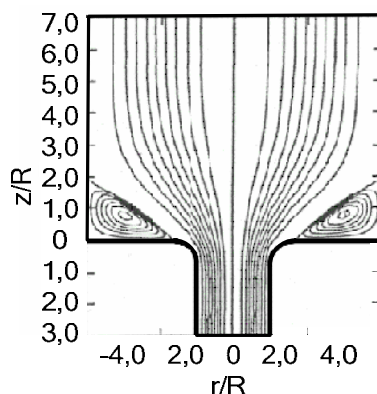


Рис.3.Контурсы линий тока в канале со скругленным сужением.

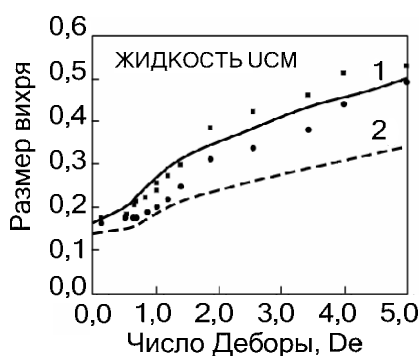


Рис.4.Зависимость безразмерной области циркуляционного течения от числа Дебори.1 - результат моделирования для входа с острой кромкой; 2 - результат моделирования для входа со сглаженной кромкой; ■ – экспериментальные данные для входа с острой кромкой; ● – экспериментальные данные для входа со сглаженной кромкой.

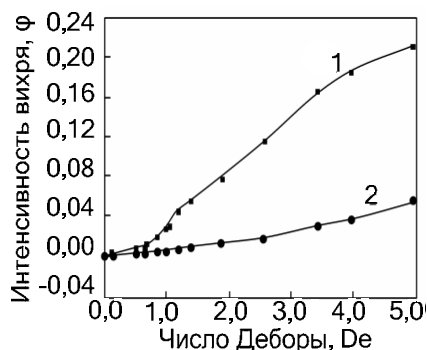


Рис.5. Зависимость интенсивности вихревого течения от числа Дебори. 1- результат моделирования для входа с острой кромкой; 2 - результат моделирования для входа со сглаженной кромкой. ■ – экспериментальные данные для входа с острой кромкой; ● – экспериментальные данные для входа со сглаженной кромкой.



На рис. 5 представлена зависимость интенсивности течения в вихревой области от числа Деборы. Для оценки этой интенсивности введена безразмерная величина, имеющая смысл интенсивности вихревого течения в зоне циркуляционного потока:  $\varphi = \frac{\Psi_0}{\Psi_1}$ , где  $\Psi_0$  - значение функции тока в ядре циркуляционной области;  $\Psi_1$  - значение функции тока на оси канала. Из рисунков 4 и 5 следует, что упругие свойства экструдата заметно влияют на размеры и интенсивность циркуляционной области.

Для исключения образования вихревых зон на входе в формующую головку экструдера впервые предлагается использовать естественный входной профиль, определяемый нулевой линией тока. Следует отметить, что для каждой рецептуры исходной полимерной смеси и для каждого технологического режима переработки полимеров необходимо рассчитывать свой естественный входной профиль; любое отклонение от него приведет к браку изделия.

## 2. Течение полимеров в экструзионной головке и на выходе из нее с учетом ориентации макромолекул.

Исследуется вторая причина неустойчивого течения экструдата: периодическое проскальзывание экструдата в пристенных слоях расплава. Рассматривается неизотермическое течение вязкоупругой жидкости на выходе из головки экструдера с учетом конфигурации макромолекул. Считается, что вытекающая в головку жидкость имеет полностью развитый профиль. На стенках головки экструдера использованы граничные условия прилипания, на свободной поверхности тангенциальные напряжения равны нулю или сбалансированы термокапиллярными силами, нормальные напряжения сбалансированы поверхностным натяжением, применено условие непроницаемости и симметрии на осевой линии канала. Для описания вязкоупругих свойств жидкости была выбрана модель *Фан-Тьен-Таннера*. Микроструктура расплава, определяемая степенью распутывания и частичной ориентацией макромолекул, характеризуется тензором конфигурации. Степень ориентации (степень образования ориентированных в одном направлении макромолекул) обычно определяется тензором ориентации по формуле  $\tilde{\chi} = \langle \tilde{u}\tilde{u} \rangle - \frac{\tilde{I}}{3}$ , где  $\tilde{u}$  - единичный вектор, имеющий направление вытянутой макромолекулы;  $\tilde{I}$  - единичный тензор. Скалярный параметр, определяющий ориентацию макромолекул, определяется в терминах инварианта тензора ориентации  $|\tilde{\chi}| = \sqrt{\frac{3}{2} \cdot \Pi_{\chi}}$ . В работе использовалось свойство пропорциональности величины  $|\tilde{\chi}|$  разности главных напряжений. Температурная зависимость вязкости полимера определяется уравнением Аррениуса-Френкеля.

Задача решалась методом контрольного объема. В результате численного моделирования были определены: форма вытекающей из фильеры струи, распределение температуры и напряжений в струе и распределение степени ориентации макромолекул с учетом влияния термокапиллярной конвекции ( $\frac{d\sigma}{dT} \sim 10^{-4} \frac{\text{Н}}{\text{м} \cdot \text{К}}$ ) и конвективной теплоотдачи в окружающую среду ( $Bi \sim 0.05$ , где число  $Bi$  характеризует теплоотдачу со стороны жидкости в окружающий газ).

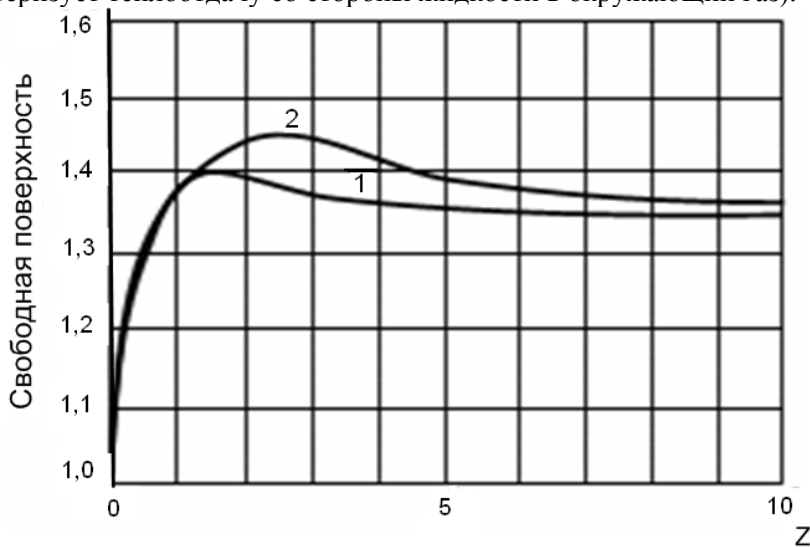
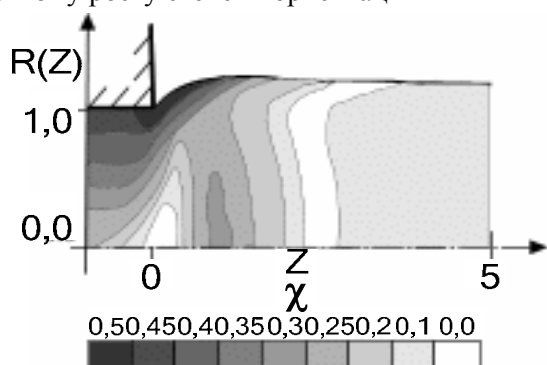
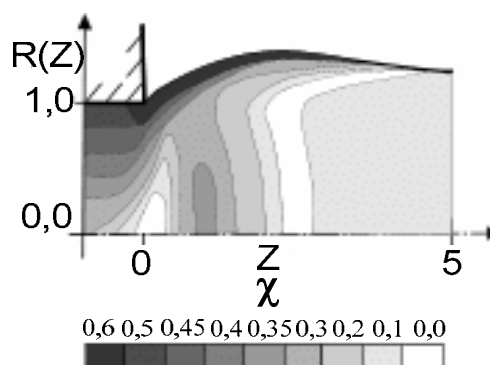


Рис.6. Форма вытекающей из капилляра струи: 1-без учета термокапиллярной конвекции; 2- с учетом влияния термокапиллярной конвекции.

Из рис.6-8 видно, что учет влияния термокапиллярной конвекции оказывает заметное влияние на форму экструдата. При этом изменяется как степень разбухания, так и местоположение максимума толщины экструдата. Различия особенно заметны на расстоянии пяти характерных размеров щели (пять толщин). Также хорошо видно, что термокапиллярная конвекция несколько увеличивает область максимального значения функции  $|\tilde{\chi}|$  (степени ориентации макромолекул) на свободной поверхности вблизи выходного сечения капилляра. При этом термокапиллярная конвекция заметно искажает общую картину распределения степени ориентации макромолекул в струе расплава. Рост степени ориентации происходит в основном в пристенной области течения расплава, причем *максимальный рост степени ориентации происходит вовсе не во всей пристенной области, а только в довольно узкой зоне течения, располагающейся вблизи выходного сечения*. При этом повышенная степень ориентации макромолекул распространяется и на небольшую область приповерхностного слоя экструдата. Это может свидетельствовать о существенном влиянии пиков напряжений на положение пиков степени ориентации макромолекул. Анализ рис. 6-8 показывает, что учет температурной зависимости поверхностного натяжения заметно увеличивает как степень расширения экструдата, так и смещение осевой координаты максимума расширения вниз по потоку. Данная ситуация не может не учитываться при проектировании технологических линий в шинной промышленности. Учет температурной зависимости поверхностного натяжения приводит к заметному росту степени ориентации в



**Рис.7.** Распределение степени ориентации макромолекул в потоке расплава вблизи формующей головки экструдера. Термокапиллярный эффект не учтен.



**Рис.8.** Распределение степени ориентации макромолекул в потоке расплава вблизи формующей головки экструдера с учетом термокапиллярного эффекта.

выходном сечении канала. Проскальзывание начинается именно в этой зоне и только потом, с ростом напряжений, распространяется вглубь экструзионной головки. Поэтому зона, расположенная в непосредственной близости от выхода из экструзионной головки, является наиболее опасной для возникновения эластической турбулентности. Полученные данные показывают, что подогрев узкой части экструзионной головки приводит к уменьшению степени ориентации макромолекул вблизи выходного сечения экструзионной головки. Полученный эффект может быть объяснен следующим образом. Нагрев узкой части головки приводит к уменьшению вязкости расплава полимеров и к ослаблению влияния упругости жидкости, что должно приводить к соответствующему уменьшению вязких напряжений вблизи выходного сечения экструзионной головки. Таким образом, подогрев узкой части экструзионной головки является инструментом для уменьшения степени ориентации макромолекул и образования надмолекулярных структур вблизи выходного сечения экструзионной головки. *Величина участка нагрева и степень нагрева экструзионной головки определяются по местоположению и величине пиков образующихся пристенных напряжений.*

**3. Выводы.** На основе проведенных исследований можно сделать следующие предложения по модернизации экструзионной головки:

- Для исключения образования вихревых зон на входе в экструзионную головку предлагается изготавливать формующий канал головки по линии естественного входного профиля, определяемого нулевой линией тока. Для каждой рецептуры исходной полимерной смеси и для каждого технологического режима переработки полимеров необходимо рассчитать свой естественный входной профиль; любое отклонение от него приведет к браку изделия.
- Для уменьшения степени ориентации макромолекул и образования надмолекулярных структур вблизи выходного сечения экструзионной головки предусмотреть подогрев узкой части экструзионной головки. *Величина участка нагрева и степень нагрева экструзионной головки определяются по местоположению и величине пиков образующихся пристенных напряжений.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Малкин А.Я. Неустойчивость при течении растворов и расплавов полимеров / А.Я. Малкин // Высокомолекулярные соединения. – 2006. - Т.48. - №7. - С.1241-1262.

*Багаутдинова А.М.,*

*Нижекамский химико-технологический институт*

*(филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»*

### ВЛИЯНИЕ ПРОИЗВОДСТВА НА КЛИМАТ

Нарастающее в последние полтора века сжигание ископаемых топлив – угля, нефти и газа на тепловых электростанциях, работа металлургических комбинатов и предприятий нефтехимической промышленности – привели к существенному, 40%-ному, возрастанию содержания главного парникового газа –  $\text{CO}_2$ . С физической точки зрения нет ни малейшего сомнения в действенности парникового эффекта. Баланс энергий падающего на Землю солнечного излучения и микроволнового излучения, уходящего от неё в космос, показывает, что температура поверхности Земли на 32 К выше той равновесной температуры, которая была в отсутствие парникового эффекта. Теория парникового эффекта также достаточно развита. Хорошо известны спектры поглощения молекул парниковых газов: диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ), метана ( $\text{CH}_4$ ) и паров воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ), известно, как уширяются полосы их поглощения при увеличении давления, а теория переноса излучения хотя и сложна, но достаточно разработана для уверенного компьютерного моделирования земной атмосферы. Вызванное этим глобальное потепление рассчитывается в нескольких мировых климатических центрах. Их результаты – предсказание возрастания температуры к концу XXI в. относительно начала XX в. – лежат в диапазоне от 3 до 5,5 К. Одна из причин такого разброса, наиболее очевидная, – это различие модельных представлений о динамике дальнейшего развития промышленности, а следовательно, и выбросов  $\text{CO}_2$  в будущем. Однако есть трудности и в физическом понимании климатических процессов.

При моделировании необходимо задать долю облачности. В среднем облака покрывают примерно половину земной поверхности. Так происходит из-за симметрии конвекции: вертикальные потоки в облачных циклонах и безоблачных антициклонах равны. Доля облаков влияет на альбедо планеты сильнее, чем воздействие ледникового покрова. Более существенная, трудность компьютерного моделирования климата связана с необходимостью предсказания массо- и теплообмена между поверхностным слоем океана и его глубинами. Средняя температура поверхности океана около 14°C, в глубинах океана существенно холоднее — всего 3 °С. Такое распределение температур (казалось бы, противоречащее термодинамике) поддерживается системой глобальных термо- халинных течений, называемой Великим конвейером.

На климат Земли влияют как атмосфера, так и глубины океана. Поток энергии в атмосфере, т.е. мощность инсоляции на три порядка больше, чем теплообмен Великого конвейера, тем не менее влияние последнего на климат не мало. Причина этого заключается в том, что инсоляция быстро компенсируется тепловым излучением планеты, а временной масштаб теплообмена с океанскими глубинами (время релаксации) намного больше атмосферного. Нетрудно показать, что теплоёмкость поверхностного 100-метрового слоя океана в 30 раз больше теплоёмкости всей земной атмосферы – так же соотносятся и их времена релаксации. Медленное течение, поддерживающее холод глубин, обеспечивает положительный баланс поверхностной температуры. Напротив, ослабление Великого конвейера ведёт к постепенному охлаждению климата.

Главный вывод таков: все действия по "исправлению" атмосферы начинают сказываться на средней температуре планеты с заметным запозданием. Так, при радикальном сценарии максимум выбросов  $\text{CO}_2$  придёт на 2030 г., но максимум его концентрации – только на 2042 г., а температура выйдет на некоторый предел (возможно, максимум) только к концу XXI столетия.

## **СУПЕРКОМПЬЮТЕРЫ И ЛАЗЕРЫ**

В настоящее время суперкомпьютеры являются одной из основных движущих сил развития науки и производства, которая обеспечивает прогресс в определении особенностей химических связей высокомолекулярных соединений, получаемых на предприятиях нефтехимической промышленности, биомедицинских науках, аэродинамике, конструировании сложных аппаратов (в том числе нефтехимического производства) и предсказании техногенного воздействия производства на окружающую среду и во многих других областях науки и технологий.

Постоянное уменьшение характерного размера элемента кремниевой интегральной схемы приводит к удвоению плотности дискретных элементов на кристалле каждые два года. Соответственно, существенно возрастают производительность процессоров и емкость памяти. Для эффективного обмена данными как между процессорами, так и между процессорами и памятью или периферийными устройствами оказывается необходимым увеличивать скорость передачи информации на один канал. Для поддержания скалирования скорости передачи данных при сохранении или уменьшении размеров межсоединений все современные стандарты электрических межсоединений вынуждены примерно удваивать скорость передачи данных каждые два – три года. При скоростях передачи более 10 гигабит в секунду кардинально возрастает роль оптических линий связей. Создание энергоэффективных, компактных и экономических оптических линий передачи данных является далеко не тривиальной задачей для скоростей передачи в 50 – 100 Гб с<sup>-1</sup> на один канал, которые должны быть достигнуты, соответственно, в ближайшие 3 – 6 лет. В данном обзорном докладе описываются вертикально-излучающие лазеры как основной элемент современных оптических линий связи в сетях передачи данных на короткие расстояния и перспективы дальнейшего повышения их быстродействия для соответствия требованиям вычислительных систем ближайшего будущего.

В отличие от «полосковых» лазеров на двойных гетероструктурах, где свет распространяется параллельно поверхности эпитаксиальных слоев по волноводу из полупроводникового материала с большим показателем преломления, чем ограничивающие волновод слои, в вертикально-излучающих лазерах излучение осуществляется перпендикулярно к поверхности подложки. При таком способе отдельные элементы и их массивы могут производиться в рамках планарной технологии и иметь очень малый размер в плоскости пластины. Активной областью в том и в другом случае служат материалы с меньшей шириной запрещенной зоны, куда инжектируются неравновесные носители заряда. В последнее время используются слои с квантовыми ямами, квантовыми проволоками и квантовыми точками, так как они позволяют существенно улучшить свойства лазеров.

Современные вертикально-излучающие лазеры представляют собой сложную комбинацию микро- и нанотехнологий. Малый размер и малая потребляемая мощность прибора как токовой, так и в версии электрооптического модулятора, вертикально интегрированного с лазерной секцией, позволяют надеяться на реализацию энергоэффективных оптических межсоединений со скоростью передачи данных 50 – 100 Гб с<sup>-1</sup> на один канал для новых поколений суперкомпьютеров, центров хранения и обработки данных и для электронных приборов, применяемых в том числе в системе автоматического управления производственными процессами на предприятиях нефтехимической промышленности.

## **ВАРИАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЗАДАЧ ПОДПОЧВЕННОГО ОРОШЕНИЯ**

В работе устанавливаются теоремы сравнения для задачи инфильтрации из дрены-оросителя с учетом ненасыщенности грунта, при этом рассматривается так называемая квазилинейная модель течения, основанная на экспоненциальной зависимости между гидравлической проводимостью и капиллярным давлением. В предлагаемых теоремах в рамках принятой модели исследуется характер изменения решения (влажности, давления, скорости фильтрации, расхода дрены) при определенных изменениях формы граничных участков, граничных условий. Установленные теоремы могут быть

использованы как при теоретическом исследовании задач, так и для получения численных оценок искомых параметров на основе известных решений.

**Постановка задачи.** Рассматривается установившаяся фильтрация из дрены-оросителя в ненасыщенном грунте, при этом предполагается экспоненциальная зависимость между коэффициентом влагопереноса и капиллярным давлением. В этом случае уравнение влагопереноса имеет вид (см., напр., [1], [2])

$$\Delta\theta - \alpha \frac{\partial\theta}{\partial z} = 0 \quad (\alpha - \text{const}) \quad (1)$$

где  $x, z$  - декартовы координаты (ось  $z$  направлена вертикально вниз),  $\theta(x, z)$  - функция влажности. Вектор скорости фильтрации  $\vec{v}$  запишется в виде  $\vec{v} = \alpha \cdot \theta \cdot \vec{k} - \nabla\theta$ , где  $\vec{k}$  - единичный орт оси  $z$ .

Область фильтрации  $\Omega$  предполагается ограниченной контуром дрены  $L_0$ , двумя проницаемыми участками  $L_1$  и  $L_2$  ( $L_1$  - поверхностный слой почвы), соединенными двумя вертикальными непроницаемыми участками  $L_N$ . Граничные условия имеют вид:  $\theta = \theta_i$  на  $L_i$  ( $i = 0, 1, 2$ ),  $v_n = 0$  на  $L_N$  ( $v_n$  - нормальная составляющая скорости,  $\vec{n}$  - внутренняя нормаль), при этом предполагается, что  $\theta_0 > \theta_1 \geq \theta_2$ . Из этого ограничения следует, что в  $\Omega$  и на  $L_N$  функция  $\theta$  удовлетворяет неравенству  $\theta_2 < \theta < \theta_0$ . В самом деле, функция  $\theta$  по принципу максимума [3] не может принимать экстремальных значений в  $\Omega$ . Так как на  $L_N$  выполняется условие  $v_n = \alpha \cdot \theta \cdot (\vec{k}, \vec{n}) - \frac{\partial\theta}{\partial n} = 0$ , то есть  $\frac{\partial\theta}{\partial n} = 0$ , то по принципу Заремба-Жиро [3] экстремум  $\theta$  не может иметь места и на  $L_N$ .

**Теоремы сравнения.** Эти теоремы предполагают сравнение решений двух различающихся чем-то задач. В дальнейшем обозначения, соответствующие исходному решению, будем помечать одной звездочкой, а измененному решению - двумя звездочками

**Теорема 1.** При вдавливании контура дрены: а) значения  $\theta$  и давления увеличиваются в  $\Omega^{**}$  и на  $L_N$ ; б) величины выходных скоростей и нормальных составляющих выходных скоростей увеличиваются, а величины входных скоростей и нормальных составляющих входных скоростей уменьшаются, в частности, скорости уменьшаются на неизменной части контура дрены; в) расход дрены увеличивается

**Теорема 2.** При увеличении значения  $\theta_0$ : а) значения  $\theta$  и давления увеличиваются в  $\Omega^{**}$  и на  $L_N$ , причем изменение значения  $\theta$  не превосходит изменения значения  $\theta_0$ ; б) величины выходных скоростей и нормальных составляющих выходных скоростей увеличиваются, а величины входных скоростей и нормальных составляющих входных скоростей уменьшаются на  $L_1$  и  $L_2$ ; в) расход дрены увеличивается.

**Теорема 3.** При вдавливании линии  $L_2$ : а) значения  $\theta$  и давления уменьшаются в  $\Omega^{**}$  и на  $L_N$ ; б) величины выходных скоростей и нормальных составляющих выходных скоростей уменьшаются, а величины входных скоростей и нормальных составляющих входных скоростей увеличиваются на  $L_0, L_1$  и на неизменной части  $L_2$ ; в) расход дрены увеличивается.

**Теорема 4.** При уменьшении значения  $\theta_2$  (или  $\theta_1$ ): а) значения  $\theta$  и давления уменьшаются в  $\Omega^{**}$  и на  $L_N$ , причем изменение значения  $\theta$  не превосходит изменения значения  $\theta_2$  ( $\theta_1$ ); б) величины выходных скоростей и нормальных составляющих выходных скоростей уменьшаются, а величины входных скоростей и нормальных составляющих входных скоростей увеличиваются на  $L_0, L_1$  ( $L_2$ ); в) расход дрены увеличивается.

**Доказательство теорем.** Теоремы доказываются исследованием разности  $\tilde{\theta} = \theta^{**} - \theta^*$  в пересечении  $\tilde{\Omega}$  областей  $\Omega^{**}$  и  $\Omega^*$ . Рассмотрим доказательство теоремы 1. Функция  $\tilde{\theta}(x, z)$  удовлетворяет уравнению (1) и следующим граничным условиям:  $\tilde{\theta} > 0$  на вдавленном участке  $L_0$ ,  $\tilde{\theta} = 0$  на  $L_1, L_2$  и на неизменной части  $L_0$ ,  $\tilde{v}_n = \alpha \cdot \tilde{\theta} \cdot (\vec{k}, \vec{n}) - \frac{\partial\tilde{\theta}}{\partial n} = 0$  на непроницаемых участках

$L_N$ . Тогда из принципа максимума и принципа Заремба-Жиро следует, что  $\tilde{\theta} > 0$  в  $\tilde{\Omega} = \Omega^{**}$ , на  $L_N$ . С учетом зависимости между функцией влажности и давлением имеем утверждение и об увеличении давления. На участках  $L_1, L_2$  и на неизменной части дрены достигается минимум

функции  $\tilde{\theta}$ , поэтому на этих участках выполняется условие  $\frac{\partial \tilde{\theta}}{\partial n} > 0$ . Учитывая, что на этих линиях  $\tilde{v} = \tilde{v}^{**} - v^* = -\nabla \tilde{\theta} = -\frac{\partial \tilde{\theta}}{\partial n} \cdot \vec{n}$ , имеем  $\tilde{v}_n = v_n^{**} - v_n^* = -\frac{\partial \tilde{\theta}}{\partial n} < 0$  на  $L_1, L_2$  и на неизменной части  $L_0$ . В тех точках этих участков, где скорости для исходной задачи являются выходными (т.е.  $v_n^* < 0$ ), из неравенства  $\tilde{v}_n < 0$  получаем  $v_n^{**} < v_n^* < 0$ . Это означает, что скорости, являющиеся выходными для исходной задачи, останутся выходными и для измененной задачи, при этом  $|v_n^{**}| > |v_n^*|$ .

Тогда из равенства  $\tilde{v} = -\frac{\partial \tilde{\theta}}{\partial n} \cdot \vec{n}$  следует утверждение об увеличении величин выходных скоростей. Рассуждая аналогичным образом, можно показать, что часть входных скоростей для исходной задачи могут стать выходными для измененной задачи, при этом уменьшаются величины скоростей, оставшихся входными. Утверждение об увеличении расхода дрены следует из утверждения б) теоремы.

Теорема 1 доказана.

Теоремы 2-4 доказываются аналогичными рассуждениями с учетом следующего: в теореме 2 имеем  $\tilde{\theta} > 0$  на всем участке  $L_0$ ; в теореме 3 на вдавленном участке  $L_2$  имеет место условие  $\tilde{\theta} < 0$ ; в теореме 4 имеем условие  $\tilde{\theta} < 0$  на всем участке  $L_2$  (или  $L_1$ ).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Zachmann, D.W. A mathematical investigation of steady infiltration from line sources / D.W.Zachmann, A.W.Thomas // Soil Sci. Amer. Proc. - 1973. - Vol.37. - P. 495-500.
2. Philip, J.R. The quasilinear analysis, the scattering analog, and other aspects of infiltration and seepage /J.R.Philip // Infiltration Development and Application. -Water Resources Research Center, Honolulu, Hawaii. -1987. - P. 1-27.
3. Бицадзе, А.В. Краевые задачи для эллиптических уравнений второго порядка /А.В.Бицадзе. –М., 1966. – 204 с.

*Давлетов Р.Р.,*

*Нижнекамский химико-технологический институт  
(филиал) ФГБОУ ВПО "КНИТУ"*

### УСТРОЙСТВА ПОДАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ СИГНАЛОВ

Любое изобретение человечества может использоваться как во благо, так и во вред, в зависимости от того, в чьи руки оно попало. Вполне естественно, что мобильная связь не является исключением. Вспомните, насколько сильно раздражают звонки чужих телефонов во время учебных занятий или киносеанса. А использование мобильной связи для передачи конфиденциальной информации третьим лицам? А нечестная сдача экзаменов с помощью «звонка другу»? Хотя последнее злом назвать все же сложно. Борьба с мобильными телефонами в ВУЗах, кино и других местах можно разными способами. Самый простой – надеяться на сознательность и, на специальные таблички с напоминанием о необходимости отключать мобильные телефоны. Однако этот метод не является самым действенным, поэтому в ход идут другие средства, самым радикальным из которых является использование специальных технических устройств, служащих для подавления радиосигналов.

Технически подавители мобильных телефонов (рис.1) и других средств радиосвязи представляют собой генераторы радишума (помех), излучающие помехи в определенном диапазоне. Основными параметрами подобных устройств являются диапазон подавляемых частот, обычно представленный в виде базовой частоты и ширины полосы подавления, а также мощность излучения. Именно эти параметры определяют подавляемый диапазон и радиус действия прибора. Также на радиус действия прибора влияет расстояние от «глушилки» до базовой станции. По диапазону подавляемых частот большинство современных «глушилок», продаваемых на территории России, рассчитано на подавление мобильных телефонов стандартов GSM900/1800, 3G (2100 МГц) и CDMA [1]. Также существуют более универсальные устройства, способные подавлять сигналы беспроводных камер (1200 / 2400 МГц), Bluetooth и Wi-Fi. Значение ширины полосы блокирования сигнала зависит от рабочего диапазона, а его типовое значение составляет обычно 50...100 МГц, однако есть и широкополосные подавители. Как правило, подавляется сигнал обратной связи мобильного телефона с базовой станцией. Радиус действия гражданских «глушилок» составляет от 2-

3 до 30 метров и зависит от мощности используемого в подавителе передатчика. Например, передатчик мощностью 500 мВт может блокировать работу мобильных телефонов в радиусе до 15 метров.



**Рис.1. Портативная “глушилка” частот GSM**

Все подавители мобильных телефонов можно разделить на две большие группы. Устройства, относящиеся к первой группе просты. Они создают помехи постоянно, не зависимо от наличия в радиусе действия прибора работающих мобильных телефонов. Подавители второго типа более «интеллектуальны» – они совмещают в себе сканер частот, на которых работают мобильные телефоны, и излучатель шума, который активизируется лишь при обнаружении попытки «выйти на связь». Кстати, аппараты второй группы могут использоваться и для обнаружения прослушивающих устройств работающих на контролируемых частотах. Естественно, что существуют приборы, служащие только для обнаружения мобильных телефонов и радиомикрофонов, без функции их подавления. Для автономных подавителей сигнала также актуальными параметрами является потребляемая мощность и емкость примененного аккумулятора. Типичное время автономной работы портативных «глушилок» составляет 1,5-2 часа. Дополнительно в их комплект поставки может входить адаптер, позволяющий подключать их к бортовой сети автомобиля. Габаритные размеры подавителей мобильных телефонов могут быть самыми различными – от настольных вариантов, которые может маскироваться под подставку для авторучек или календарь, до портативных устройств, вмещающихся в сигаретную пачку.

Сейчас существуют и специальные экранирующие электромагнитные панели (Faraday Cage), разработка японского инженера Хайдео Ока (Hideo Oka), использующие пассивное блокирование сигналов сотовой связи. Деревянные панели с тонкими пластинами из никель - цинкового сплава блокируют до 97% излучения радиоволн. Такие панели уже поступили в продажу в США и другие страны, где запрещено использование активных генераторов шума. Однако, пока не существует норм на сертификацию зданий, обеспечивающих необходимый уровень пропускной способности сигнала. Еще одной интересной разновидностью устройств, служащих для защиты конфиденциальной информации, являются специальные аппараты, предназначенные для подавления диктофонов и телефонов работающих в режиме прослушивания помещения. Принцип действия данных устройств заключается в том, что они создают шум, который накладывается на запись, значительно ухудшая ее качество и тем самым серьезно затрудняя последующую обработку.

Сегодня GSM-глушилки получили широкое распространение. Они блокируют сигналы, входящие на мобильные телефоны, которые находятся в радиусе их действия, и иногда исполняют роль защитников, сохраняя конфиденциальную информацию и защищая ее от записи. Подобные устройства применяются спецслужбами, использующие их преимущественно в борьбе с террористами. Мощные генераторы, используемые специалистами по обезвреживанию взрывчатых веществ, блокируют сотовые телефоны, применяемые для дистанционного подрыва.

При чем, блокировке могут подвергаться не только мобильные телефоны, но различного рода устройства, фиксирующие текущие координаты с помощью GPS/Глонасс. Также существуют «глушилки», совмещающие блокировку телефонной связи и навигационного оборудования. GPS [2] расшифровывается как «Глобальная Система Позиционирования». Она используется частными лицами, коммерческими структурами и военными, в основном для целей навигации. GPS использует систему спутников на орбите Земли, передающих радиосигналы. GPS модули встраиваются в персональные портативные устройства, автомобильные навигационные системы и системы позиционирования, а также системы морской навигации, и, следовательно, в отношении этих устройств могут эффективно использоваться глушилки GPS или подавители GPS сигнала.

GPS работает с использованием триангуляции, которая представляет собой метод, в котором измерения производятся в трех отдельных точках для определения местоположения. В навигационной системе автомобиля, местонахождение автомобиля оценивается по трем спутникам на орбите Земли. С помощью триангуляции, GPS может определить местоположение приемника с точностью до нескольких сантиметров. Важно отметить, что радиосигналы GPS используют фиксированные частоты. Есть фактически две основные частоты, на которых работает GPS: один для общественного, невоенного использования на 1575,42 МГц, и тот, который используется

исключительно для военных целей в США на 1227,6 МГц. Поскольку GPS это не более чем радиоволны, эти волны могут быть заглушены с помощью глушилок GPS, хотя для этого необходимы технические средства и знания. Хотя глушилки GPS создаются достаточно давно (в частности, в правительстве и военных организациях), большинство гражданских лиц не имеют технических возможностей для создания устройства в домашних условиях, т.к. это гораздо сложнее, чем просто блокировать радиосигнал созданием радиопомех.

Большинство глушилок GPS построены для военных целей, например, для того, чтобы ввести в заблуждение противника о том, каково их точное местонахождение, или для того, чтобы предотвратить использование GPS управляемых ракет. Однако, существует несколько гражданских целей для создания помех сигналам GPS при помощи подавителей GPS, включая, например, возможность скрыть себя или свой автомобиль в том случае, если он отслеживается приемником GPS. Практическое применение глушилок GPS гражданскими лицами имеет достаточно широкий спектр, и любому человеку, перемещения которого возможно отследить по GPS следует иметь при себе блокиратор GPS. Большинство подавителей GPS сигнала имеют дальность до 10 метров, которая охватывает даже крупные транспортные средства.

Конечно, возникает вопрос: безопасно ли применять “глушилки”? По информации опубликованной в газете “Аргументы и факты”[3] отмечается, что в Казахстане проводились исследования, насколько вредными могут быть такие устройства для здоровья. Для изучения их влияния на здоровье человека была создана комиссия из числа сотрудников Министерств образования и здравоохранения. Эксперимент провели на базе агротехнического университета им.Сейфулина в Астане. Участниками стали работники национального центра тестирования. В течение трёх часов они проходили тестирование, и это исследование показало, что использование данных подавителей сигнала пагубных воздействий на участников эксперимента не имеют. Исходя из этого факта, “глушилки” можно считать безопасными для человека. Следует, однако, иметь в виду, что длительные наблюдения пока еще не проводились.

С помощью подавителя мобильной связи можно сохранить в тайне важную информацию или защитить себя от серьезных проблем. С другой стороны в руках преступников подобные устройства способны причинить много вреда, в том числе, лишить людей возможности вызвать помощь. Не менее опасны подобные аппараты и в руках тех, кто их использованием создает проблемы для окружающих, лишая их связи с близкими и друзьями. Однако, сам по себе подаватель сигнала сотовых телефонов – это просто кусок пластика с электронной начинкой, не представляющий угрозы для окружающих. Опасным или полезным делает его человек, и только он ответственен за все возможные последствия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Газета “Аргументы и факты”:<http://www.aif.ru/techno/article/50114>
2. Кингслей-Хагис К. Недокументированные возможности GPS. - СПб.: Питер, 2007г. – 304 с.

*Заббарова Л.И.,*

*Нижекамский химико-технологический институт  
(филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»*

#### ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ

В последнее время заметен стремительный прогресс в физике конденсированных сред, к которым относится большинство продукции предприятий нефтехимического производства. Для понимания свойств конденсированных веществ в полном объеме необходимо использовать квантовую теорию поля и её приложений к физике элементарных частиц. Основные положения этой области физики в основном были разработаны 20-30 лет назад. Эксперименты последних двух десятилетий в основном подтверждали правильность предсказаний, сделанных в рамках построенных ранее стандартных моделей (СМ).

Тем не менее есть все основания предполагать, что физика частиц в ближайшие годы вновь станет бурно развивающейся дисциплиной. С одной стороны, накопилось определенное количество экспериментальных результатов (в первую очередь связанных с космологией и астрофизикой элементарных частиц, но также и лабораторных), указывающих на неполноту Стандартной модели. С другой стороны, развитие теории шло под лозунгом принципа естественности, т.е. требования количественного объяснения любой иерархической структуры параметров модели: в случае СМ такое



объяснение возможно лишь в рамках более полной, фундаментальной теории, которая пока не построена.

Наконец, одним из основных аргументов в пользу предстоящего оживления в физике частиц является ожидание новых экспериментальных результатов от Большого адронного коллайдера (Large Hadron Collider, LHC). В данном докладе показывается, что этот ускоритель сможет исследовать всю область энергий, на которых должна проявиться физика, ответственная за электрослабое нарушение, поэтому в любом случае в ближайшие несколько лет нас ждут интересные открытия: это будет либо хиггсовский бозон, либо другие новые частицы, а в самом интересном случае не будет найдено ни одной новой частицы, что укажет на необходимость серьезного пересмотра Стандартной модели.

Имеется значительное количество указаний на то, что СМ является неполной и представляет собой лишь хорошее приближение к правильному описанию частиц и взаимодействий. К этим проблемам отнесём следующие: 1) экспериментальные указания на неполноту СМ – достоверное экспериментальное наблюдение осцилляций нейтрино, невозможных в СМ, и неспособность СМ описать результаты астрофизических наблюдений, в частности относящихся к строению и эволюции Вселенной; 2) не вполне естественные и не вычисляемые теоретически значения параметров СМ, в частности иерархия фермионных масс, иерархия масштабов нарушения симметрии и отсутствие лёгкого (с массой  $< 100$  ГэВ) хиггсовского бозона; 3) теоретические трудности в описании адронов доступными методами квантовой теории поля.

Есть надежда, что в ближайшие несколько лет теория элементарных частиц получит дополнительную экспериментальную информацию как от Большого адронного коллайдера – мощного ускорителя, который должен изучить всю область энергий, связанную с физикой электрослабого нарушения, так и от многочисленных экспериментов меньшего масштаба (в частности, изучающих осцилляции нейтрино, редкие процессы и др.) и астрофизических наблюдений. Возможно, эта информация позволит построить успешную теорию, расширяющую СМ, уже в ближайшее десятилетие

*Закиров А.Ю.,*

*Нижнекамский химико-технологический институт  
(филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»*

## **ФИЗИКА НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛИОЛИФЕНОВ**

На сегодняшний день главной характеристикой мирового рынка технологий производства полиолефинов становится консолидация и глобализация производителей. Этот процесс длится уже много лет, а в последние годы он значительно ускорился. Количество участников рынка сокращается и, как результат, только крупнейшие игроки имеют возможность разработать собственную технологию. Этот фактор резко снизил количество лицензированных технологий сторонних компаний. Вместе с тем, количество технологий для лицензирования растёт. Сегодня на мировом рынке присутствует несколько самых популярных технологий и десятки незапатентованных разработок. Среди наиболее известных лицензированных технологий, можно выделить технологии, в которых тип полимеризации в основном является в газовой фазе. В нескольких технологиях полимеризация происходит в растворе, в массе и суспензии. Лидирующими игроками на мировом рынке технологий производства полиолефинов (реакции полимеризации) являются Dow и Carbide. Технология компании Carbide, именуемая Unipol, является самой популярной технологией в мире. Другой не менее известной и широко применяемой технологией является Innovene, принадлежащей компании ВР. Согласно обоим технологическим процессам, мономер полимеризуется в газовой форме (газовая фаза).

В докладе рассматриваются физические процессы, протекающие в бимодальных технологиях при производстве полиэтилена. Бимодальные технологии развиваются по большей части для производства полиэтилена низкого давления (ПНД). За последние десятилетия бимодальный ПНД завоевал популярность благодаря своей улучшенной способности к переработке и другим характеристикам. Основным недостатком бимодальных смол, что представляют большинство рынка ПНД, является необходимость использовать несколько реакторов для производства. Существующие каскадные реакторы имеют более низкую продуктивность по сравнению с жидкофазным процессом. Эволюция таких ключевых рынков как напорные трубы, высокомолекулярные пленки и др. привела к развитию бимодальных смол. Использование бимодальных смол увеличилось и представляет примерно 30% всего мирового рынка ПНД. Значимость бимодальных смол привела к развитию новых технологий и катализаторов. Компания Univation разработала новую систему катализаторов Prodigy в 2003, которая позволяет получать бимодальные смолы в одном газофазном реакторе.

Другие компании также начали разрабатывать бимодальных технологии с использованием одного реактора и системы катализаторов. Преимущества производства бимодальных смол в одном реакторе: низкие капиталовложения; более низкие расходы на обслуживание производства. Система с одним реактором более проста в использовании по сравнению с каскадными реакторами. Меньшее использование сомономеров.

Последние инновации в области катализа связаны с появлением металлоценов в 1990-х годах. Такие катализаторы включают традиционные металлы: цирконий, титан, ванадий или палладий, однако они входят в так называемые координационные соединения, которые «запускают» рост полимеров. Типичным примером металлоцена является хлорид бис (циклопентадиенил) ванадия. Они позволили создавать новые сочетания сомономеров, в частности вводить в процесс стирол, акрилаты, монооксид углерода, винилхлорид и норборнен (циклический олефин, который способствует поперечному сшиванию полимерных молекул).

*Исаева А.Ю.,  
Биктагиров В.В.,*

*Нижнекамский химико-технологический институт  
(филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»*

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА КОВАЛЕНТНОСТИ В ИНТЕРМЕДИАТАХ ТИТАНА ПО СПЕКТРАМ ЭПР**

Вопрос существования алкильных и гидридных комплексов Ti(III) в системах  $TiCl_4 + AlR_3$  является одним из существенных, поскольку, за полимеризацию в титансодержащих катализаторах отвечают только комплексы, имеющие связи Ti- C [1]. Метод ЭПР, как один из чувствительных методов определения характера связи позволяет регистрировать алкильные или гидридные комплексы трехвалентного титана. К настоящему времени накоплен большой опыт в изучении спектров ЭПР алкильных и гидридных комплексов трехвалентного титана для гомофазных и нанесенных на неорганические носители катализаторов, основные аспекты которого приводятся ниже.

Впервые метод ЭПР для обнаружения титан- органических и титан- гидридных соединений, образующихся в гомогенных циглеровских системах был использован в работе [2]. В работе [3] был получен и идентифицирован методом ЭПР гидридный комплекс  $[Cr_2 TiH]_2$ . Наличие гидридной связи идентифицируется по дополнительной сверхтонкой структуре (ДСТС) от протонов в спектрах ЭПР. Константа ДСТС, в этом случае имеет малое значение (15Гс) и соответствует приблизительно 3% спиновой плотности неспаренного электрона на ядре атома водорода.

С химической точки зрения были основания полагать, что связи Ti- C и Ti- H несут ковалентный характер. Учет ковалентности связей металл-лиганд осуществляется в модели молекулярных орбиталей - линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО) [4]. В этом случае атомные d -орбитали входят в молекулярные орбитали с соответствующими орбиталями лигандов в виде:

$$\Psi_{mo} = \alpha \Psi_{Me} \pm \sum_i \alpha_i \Psi_i'$$

где  $\alpha$  - коэффициент ковалентности. Ясно, что в случае  $\alpha^2 = 1$  связь ионная (делокализации нет), в то время как  $\alpha^2 < 1$  соответствует описанию ковалентной связи,  $\alpha_i$  - коэффициент ковалентности лиганда. Например, для g -факторов d -ионов в октаэдрическом окружении с тетрагональным сжатием, для которых основной является  $d_{xy}$ -орбиталь, необходимо ввести параметр ковалентности связи:  $\alpha^2 = 1$ , если связь ионная,  $\alpha^2 = 0,5$ , если связь "чисто" ковалентная [6]. Тогда  $g_{\parallel} = g_e - \alpha^2 8\lambda/\Delta$ ;  $g_{\perp} = g_e - \alpha^2 2\lambda/\delta$ , где  $\lambda$  - константа спин-орбитального взаимодействия,  $\Delta = E_{xy} - E_{x^2-y^2}$ ;  $\delta = E_{xy,yz} - E_{x^2-y^2}$ . Здесь  $E_{xy}$ ,  $E_{x^2-y^2}$ ,  $E_{xy,yz}$ ,  $E_{x^2-y^2}$  - значения энергий соответствующих орбиталей неспаренного электрона.

Анализируя многочисленные работы, посвященные изучению алкильных и гидридных комплексов трехвалентного титана как в гомогенной фазе, так и на поверхности неорганических носителей методом ЭПР можно сформулировать некоторые особенности спектров ЭПР алкильных и гидридных соединений трехвалентного титана:

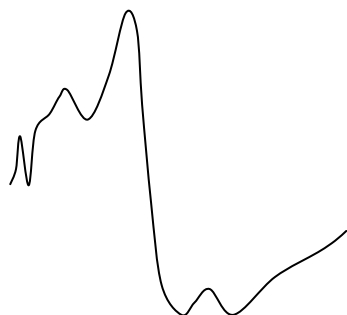
1. Во всех случаях соотношение значений g -факторов для алкильных и гидридных комплексов ионов трехвалентного титана равно  $g_{\perp} > g_{\parallel}$ .
2. Средние значения g -факторов ЭПР изолированных ионов трехвалентного титана с алкильными и гидридными соединениями всегда не ниже значения 1,97. Поэтому наличие  $g_{cp} \geq 1,97$  можно считать

необходимым условием для индикации алкильных и гидридных соединений изолированных ионов трехвалентного титана. Однако это условие не является достаточным.

3. В спектрах ЭПР гидридных соединений трехвалентного титана наблюдается ДСТС от ядер атомов водорода, что является независимым и достаточным условием существования гидридных соединений трехвалентного титана.

4. Средние значения  $g$ -факторов увеличиваются с увеличением количества связей металл-углерод и металл-водород.

Для определения места координации атома углерода в интермедиате титана можно использовать значение коэффициента ковалентности. Для этого необходимо получить спектры ЭПР комплексов  $Ti(III)$  со связями, приближенными к ионным. Такие комплексы образуются при формировании каталитической системы  $TiCl_4 + (i-C_4H_9)_3$  в инертном растворителе, где  $(i-C_4H_9)_3$  - триизобутилалюминий. Спектр ЭПР комплекса  $TiCl_3$ , полученный при температуре  $T = 77K$  приведен на рисунке 1 и имеет параметры  $g$ - факторов:  $g_{\perp} = 1,951$ ,  $g_{\parallel} = 1,91$ .



**Рис.1. Спектр ЭПР комплекса  $TiCl_3$ .  
Температура  $T = 77K$ .**

Соотношение параметров  $g$ - факторов  $g_{\perp} > g_{\parallel}$  и их значения позволяют отнести данный сигнал к ионам  $Ti(III)$  в октаэдрическом хлорном окружении с тетрагональным сжатием [5]. Неспаренный электрон в этом комплексе имеет  $d_{xy}$  – основное состояние.

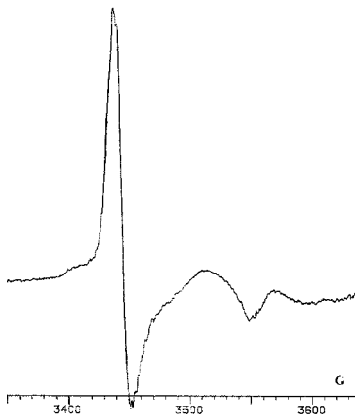
Принимая связь  $Ti-Cl$  близкой к ионной, определим отношения  $8\lambda/\Delta$  и  $2\lambda/\delta$  для комплексов титана, которые будут использованы в расчетах далее:

$$1,91 = 2,0023 - 1^2 \frac{8\lambda}{\Delta}; \quad \frac{8\lambda}{\Delta} = 2,0023 - 1,91; \quad \frac{8\lambda}{\Delta} = 0,0923;$$

$$1,951 = 2,0023 - 1^2 \frac{2\lambda}{\delta}; \quad \frac{2\lambda}{\delta} = 2,0023 - 1,951; \quad \frac{2\lambda}{\delta} = 0,0513;$$

Комплексы с ковалентными связями  $Ti-C$  образуются также в процессе формирования каталитического комплекса  $TiCl_4 + (i-C_4H_9)_3$  в растворе [1]. Однако их не удается обнаружить методом ЭПР, поскольку данные комплексы находятся на поверхности кристаллов  $TiCl_3$  и из-за сильных магнитных взаимодействий не обнаруживаются ЭПР.

Изолированные моноалкилированные комплексы  $Ti(III)$  наблюдаются при взаимодействии исходного каталитического комплекса с пипериленом. Спектр ЭПР комплекса  $TiCl_2(i-C_4H_9)$  приведен на рисунке 2.



**Рис.2. Спектр ЭПР комплекса  
 $TiCl_2(i-C_4H_9)$ .  
Температура  $T = 77K$ .**

Наблюдаемый аксиальный сигнал ЭПР имеет параметры  $g$ - фактора:  $g_{\perp} = 1,992$ ,  $g_{\parallel} = 1,942$ . Следует отметить, что параметры  $g$ - фактора значительно выше параметров, приведенных на рисунке 1. Соотношение  $g_{\perp} > g_{\parallel}$  и большое значение  $g_{\perp}$  дают основание предложить модель октаэдрического окружения центрального иона титана из анионов хлора и углерода и  $d_{xy}$  – основное состояние.

Используя значения отношений  $8\lambda/\Delta = 0,0923$  и  $2\lambda/\delta = 0,0513$  вычислим коэффициенты ковалентности для комплексов титана, дающих спектр ЭПР на рисунке 2.

$$\begin{aligned} 1,942 &= 2,0023 - \alpha_1^2 8\lambda/\Delta; & \alpha_1^2 8\lambda/\Delta &= 2,0023 - 1,942; & \alpha_1^2 8\lambda/\Delta &= 0,0603; & \alpha_1 &= 0,808 \\ 1,992 &= 2,0023 - \alpha_2^2 2\lambda/\delta; & \alpha_2^2 2\lambda/\delta &= 2,0023 - 1,992; & \alpha_2^2 2\lambda/\delta &= 0,0103; & \alpha_2 &= 0,448 \end{aligned}$$

Анализ спектра и расчет коэффициента ковалентности показали, что коэффициент ковалентности имеет значение близкое к 0,5 для перпендикулярной компоненты g фактора. Данный факт позволяет утверждать, что ковалентная связь Ti- C расположена в экваториальной плоскости лигандов при октаэдрическом окружении лигандов. Искажение октаэдра происходит также вдоль связи Ti-C. Данная модель хорошо согласуется с классической моделью активного центра Косси [1], в которой связь Ti- C расположена в экваториальной плоскости лигандов, а вдоль параллельной магнитному полю оси находится вакансия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чаушеску, Е. Стереоспецифическая полимеризация изопрена / Е. Чаушеску. - М. : Химия, 1981. - 256 с.
2. Зефирова, А.К. О строении некоторых продуктов взаимодействия алюминий алкилов с производными титана (IV) / А.К. Зефирова, А.Н. Тихомирова, А.Е. Шилов // Докл. АН СССР. - 1960. - Т. 132. - С. 1082.
3. Brintzinger, H.H. Formation of ammonia by insertion of molecular nitrogen into metall- hidride bond. I. The formation of dimeric dicyclopentadienyltitanium(IV)hydride as an intermediate in Vol'pin- Shur nitrogen- fixing system / H.H. Brintzinger // J. Am. Chem. Soc.. - 1966. - V. 88. - No. 18. - P. 4306-4308.
4. Куска, Х. ЭПР переходных металлов / Х. Куска, М. Роджерс. - М. : Мир, 1970. - 219 с.
5. Керрингтон, А. Магнитный резонанс и его применение в химии / А. Керрингтон, Э. Мак- Лечлан. - М. : Мир, 1970. - 447 с.

*Исаев Д.А.,*

*Нижекамский химико-технологический институт  
(филиал) ФГБОУ ВПО «КНИГУ»*

### ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРОВ

Лазеры — это генераторы и усилители когерентного излучения в оптическом диапазоне, действие которых основано на индуцированном (вызванном полем световой волны) излучении квантовых систем — атомов, ионов, молекул, находящихся в состояниях, значительно отличающихся от термодинамического равновесия [1]. Лазеры, как и мазеры, генераторы и усилители СВЧ диапазона, называют еще квантовыми генераторами (усилителями), поскольку поведение участвующих в их работе частиц описывается законами квантовой механики. Принципиальным отличием лазеров от всех других источников света (тепловых, газоразрядных и др.), представляющих собой по сути дела источники оптического шума, является высокая степень когерентности лазерного излучения.

В докладе приведен краткий исторический очерк возникновения квантовой электроники и создания лазеров. Рассмотрены устройство лазеров, режимы их работы, параметры излучения, достигаемые в различных режимах. Обсуждаются свойства лазерного излучения и основные области применения лазеров.

Днём рождения лазера следует считать 16 мая 1960 г. Эта дата стоит на рабочей тетради Т.Н. Меймана (1927-2007 гг.), учёного, справедливо считающегося отцом лазера. Однако дело в том, что у лазера, в отличие от ребёнка, отцов много. Любое научное открытие рождается не на пустом месте, ему предшествуют глубокие фундаментальные исследования многих учёных. Тогда как в получении конечного результата — в создании источника когерентного оптического излучения — приоритет Т.Н. Меймана ни у кого не вызывает сомнения. Этот результат был опубликован в [2] в августе 1960 г. В созданном им приборе содержались все три необходимых и достаточных компонента для получения эффекта генерации оптического когерентного излучения. Это активная среда с инверсной населённостью (синтетический кристалл рубина), система оптической накачки и открытый резонатор, обеспечивающий положительную обратную связь и превращающий усилитель оптического излучения в генератор.

Следует отметить, что кристалл рубина стал материалом квантовой электроники до появления лазера в значительной степени благодаря фундаментальным работам А.А. Маненкова и А.М. Прохорова по спектроскопии этого кристалла, в которых была исследована тонкая структура спектра

парамагнитного резонанса иона  $\text{Cr}^{3+}$  в рубине [3]. В работе Г.М. Зверева, Л.С. Корниенко, А.А. Маненкова и А.М. Прохорова [4] был предложен и создан парамагнитный усилитель и генератор на рубине. Важнейшим шагом в становлении лазерной физики явилось создание лазера. Идея о принципиальной возможности создания молекулярного генератора была выдвинута Н.Г. Басовым и А.М. Прохоровым в 1954 г. Создан же первый молекулярный генератор американскими учёными Дж. Гордоном, Х. Цайгером и Ч. Таунсом в 1954 г. Разработке лазера посвящена докторская диссертация Н.Г. Басова "Молекулярный генератор".

В Физическом институте им. П.Н. Лебедева лазер был запущен 18 сентября 1961 г. М.Д. Галаниным, А.М. Леонтовичем и З.А. Чижиковой [5]. Группа М.Д. Галанина целенаправленно шла к построению рубинового лазера и провела пионерские исследования свойств лазерного излучения.

Направленность лазерного излучения во многом определяется тем, что в открытом резонаторе могут возбуждаться только такие волны, которые направлены по оси резонатора или под очень малыми углами к ней. При высокой степени пространственной когерентности угол расходимости лазерного луча  $\theta$  может быть сделан близким к пределу, определяемому дифракцией. Типичные значения  $\theta$  составляют: для газовых лазеров  $(0,5 - 5) \cdot 10^{-3}$  радиан, у твердотельных  $(2 - 20) \cdot 10^{-3}$  радиан, у полупроводниковых  $(5 - 50) \cdot 10^{-2}$  радиан.

Благодаря высокой направленности лазерные источники света обладают очень высокой яркостью, из-за чего на мишени можно получить очень большую интенсивность света. Например, гелий-неоновый лазер с мощностью всего 10 мВт и расходимостью излучения  $3 \cdot 10^{-4}$  радиан при площади пучка  $0,1 \text{ см}^2$  имеет яркость  $10^6 \text{ Вт}/(\text{см}^2 \cdot \text{стерадиан})$ , что во много раз превышает яркость Солнца ( $130 \text{ Вт}/(\text{см}^2 \cdot \text{стерадиан})$ ). (Отсюда выражение, что лазер ярче тысячи солнц.)

Перечисленные выше свойства делают лазеры уникальными источниками света и определяют возможность их многочисленных применений.

Высокая монохроматичность и когерентность лазерного излучения обеспечивают успешное применение лазеров в спектроскопии, иницировании химических реакций, в разделении изотопов, в системах измерения линейных и угловых скоростей, во всех приложениях, основанных на использовании интерференции, в системах связи и светолокации. Особо следует, очевидно, выделить применение лазеров в голографии.

Высокая плотность энергии и мощность лазерных пучков, возможность фокусировки лазерного излучения в пятно малых размеров используются в лазерных системах термоядерного синтеза, в таких технологических процессах, как лазерная резка, сварка, сверление, поверхностное закаливание и размерная обработка различных деталей. Эти же свойства и направленность лазерного излучения обеспечивают успешное применение лазеров в военной технике.

Направленность лазерного излучения, его малая расходимость применяются при провешивании направлений (в строительстве, геодезии, картографии), для целенаведения и целеуказания, в локации, в том числе и для измерения расстояний до искусственных спутников Земли, в системах связи через космос и подводной связи.

С созданием лазеров произошел колоссальный прогресс в развитии нелинейной оптики, исследовании и использовании таких явлений, как генерация гармоник, самофокусировка световых пучков, многофотонного поглощения, различных типов рассеивания света, вызванных полем лазерного излучения.

Лазеры успешно используются в медицине: в хирургии (в том числе хирургии глаза) и терапии различных заболеваний, в биологии, где фокусировка в малое пятно позволяет действовать на отдельные клетки или даже на их части.

Большинство из перечисленных выше областей применения лазеров представляет собой самостоятельные и обширные разделы науки или техники и требует, естественно, самостоятельного рассмотрения. Цель приведенного здесь краткого и неполного перечня применений лазеров — проиллюстрировать то громадное влияние, которое оказало появление лазеров на развитие науки и техники, на жизнь современного общества.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сэм М.Ф. Лазеры и их применение / М.Ф. Сэм // Соросовский образовательный журнал. – 1996 – № 6, С. 92 – 98.
2. Maiman Т.Н. *Nature*. – V.187 – 493 (1960)
3. Маненков А. А., Прохоров А. М. *ЖЭТФ*. Т. 28. – 762 (1955) [Manenkov A. A., Prokhorov A. M. *Sov. Phys. JETP* 1 611 (1955)]
4. Зверев Г.М. и др. *ЖЭТФ*. Т.34. – 1660 (1958) [Zvepev G.M. et.al. *Sov. Phys. JETP* 7 707(1959)]

**Ишматов Р.Р.,  
Биктагиров В.В.,**

*Нижнекамский химико-технологический институт  
(филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»*

## **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕСПЕРЕННОГО ЭЛЕКТРОНА С ЯДРАМИ ИЗОТОПОВ $^{47}\text{Ti}$ , $^{48}\text{Ti}$ , $^{49}\text{Ti}$ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОВ ЭПР И ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Электрон- ядерные взаимодействия играют важную роль при исследовании комплексных соединений переходных металлов. Комплексы переходных металлов в настоящее время широко используются в катализе. В промышленных масштабах при полимеризации диеновых соединений широкое применение нашли каталитические системы  $\text{TiCl}_4 + \text{AlR}_3$  (R- углеводородное соединение).

Наличие неспаренного электрона на внешней орбите титана позволяет применить для исследований метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Данный метод позволяет исследовать интермедиаты ионов переходных металлов непосредственно в системе, не прибегая к их выделению.

Наличие множества комплексов в каталитической системе часто приводит к тому, что в спектре ЭПР наблюдается сложная суперпозиция сигналов, что не позволяет корректно интерпретировать полученные результаты. Для решения данной проблемы применяется метод теоретического моделирования каждого сигнала ЭПР, их сложения и сопоставления с экспериментальным спектром.

При исследовании каталитической системы  $\text{TiCl}_4$  / олигопиперилен +  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$  в растворе толуола при добавлении в систему пиридина наблюдается сигнал ЭПР с g- фактором  $g=1,97$  (рис. 1). Кроме того, с обеих сторон центрального сигнала наблюдаются линии сверхтонкой структуры (СТС) с константой  $a=18$  Гс, обусловленные электрон- ядерными взаимодействиями в комплексе титана.

Дополнительные линии расщепления могут возникнуть и при взаимодействии неспаренного электрона с ядрами лигандов, как, например, указано в работе [1]. Для решения данной проблемы возникает необходимость теоретического моделирования спектра ЭПР каждого изотопа титана, учитывая их особенности и построение суммарного спектра.

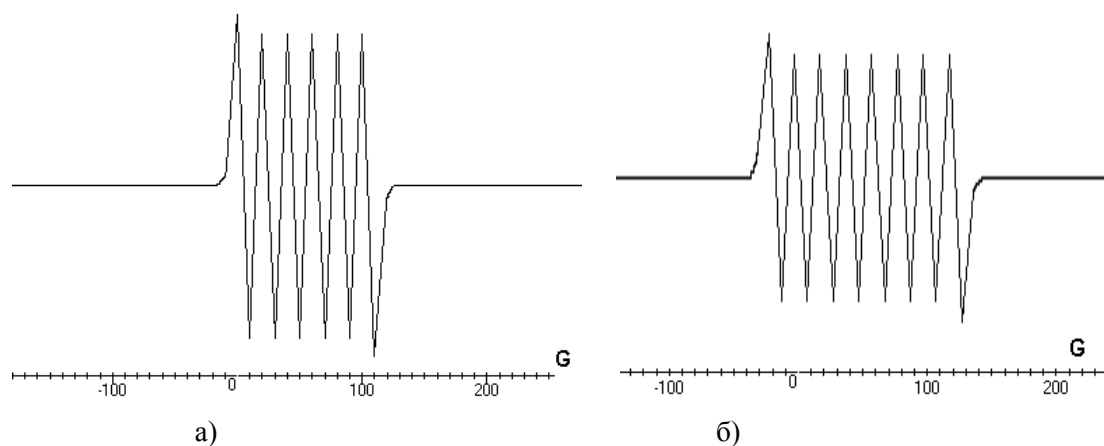
Стабильный изотоп  $^{47}\text{Ti}$  имеет природное содержание 7.3 % и ядерный спин  $I=5/2$ ,  $^{48}\text{Ti}$  содержится в природе в процентном соотношении- 73.8% и имеет ядерный спин  $I=0$  и  $^{49}\text{Ti}$  - 5.5% ,  $I=7/2$  [2]. Поскольку ядерные g-факторы изотопов  $^{47}\text{Ti}$  и  $^{49}\text{Ti}$  одинаковы, то константы сверхтонкой структуры СТС от этих изотопов совпадают. Изотопы  $^{48}\text{Ti}$  не вызывают сверхтонкого взаимодействия, их сигнал должен наблюдаться в виде центральной в спектре линии. С учетом этих факторов, спектр должен состоять из девяти линий с распределением интенсивностей 1:3:3:3:120:3:3:3:1, как это и предполагалось в литературе для таких соединений как  $\text{TiCl}_4$  [3].

Для расчетов использовалась программа теоретического моделирования спектров ЭПР, разработанная научно- производственной компанией “SUVAR”.

Для расчета спектра ЭПР нечетного изотопа  $^{47}\text{Ti}$  использовали параметры: g- фактор – 1,97, ширины сигналов – 10 Гс, константа СТС – 18 Гс, ядерный спин – 5/2. Для расчета спектра ЭПР изотопа  $^{49}\text{Ti}$  использовались те же параметры, за исключением ядерного спина, для которого он равен 7/2. Теоретически смоделированные сигналы нечетных изотопов представлены на рисунке 2.



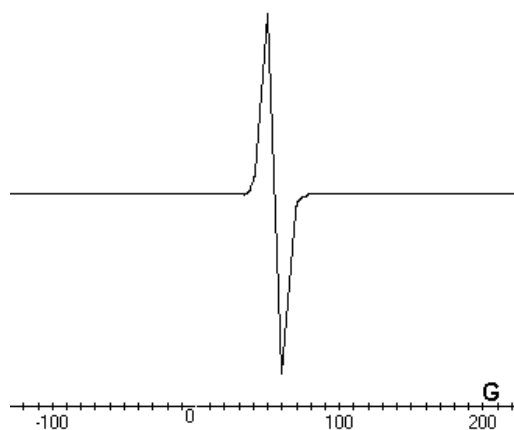
**Рис.1.Спектр ЭПР каталитической системы  $\text{TiCl}_4$  / олигопиперилен +  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$  в растворе толуола с добавлением пиридина.  $\text{Ti}/\text{Al}=1$ .  $\text{TiCl}_4/\text{олигопиперилен}=1/10$ .  $T=293\text{K}$**



**Рис. 2. Теоретически смоделированный спектр ЭПР изотопов  $^{47}\text{Ti}$  (а) и  $^{49}\text{Ti}$  (б)**

Как видно из рисунка 2 спектры ЭПР нечетных изотопов титана состоят из нескольких линий равной интенсивности, что обусловлено взаимодействием спина электрона с различными проекциями ядерного спина по отношению к магнитному полю. Для изотопа  $^{47}\text{Ti}$  в спектре ЭПР 6 линий, соответствующие магнитным моментам :  $-5/2$ ,  $-3/2$ ,  $-1/2$ ,  $+1/2$ ,  $+3/2$ ,  $+5/2$ . Для изотопа  $^{49}\text{Ti}$  наблюдается 6 линий для магнитных моментов:  $-7/2$ ,  $-5/2$ ,  $-3/2$ ,  $-1/2$ ,  $+1/2$ ,  $+3/2$ ,  $+5/2$ ,  $+7/2$ .

Как уже отмечалось, для четного изотопа  $^{48}\text{Ti}$  ядерный спин равен нулю и линии СТС в спектре ЭПР не наблюдаются. Для теоретических расчетов в данном случае взяли следующие параметры: g- фактор – 1,97, ширина сигнала – 10 Гс, константа СТС – 0, ядерный спин – 0. Рассчитанный спектр представлен на рисунке 3.



**Рис. 3. Теоретически смоделированный спектр ЭПР изотопа  $^{48}\text{Ti}$**

При построении суммарного спектра с учетом природного содержания каждого изотопа ввели следующие коэффициенты:  $^{48}\text{Ti}$ - 0,738;  $^{47}\text{Ti}$ - 0,073;  $^{49}\text{Ti}$  – 0,055. Здесь необходимо учесть, что для нечетных изотопов  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{49}\text{Ti}$  интенсивность сигнала равномерно распределяется по всем линиям сверхтонкой структуры. Сравнительный анализ результирующего сигнала ЭПР для всех изотопов титана с экспериментальным спектром, приведенным на рисунке 1 дает основание утверждать, что линии СТС в экспериментальном спектре обусловлены взаимодействием неспаренного электрона с нечетными изотопами титана ( $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{49}\text{Ti}$ ).

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Яценко, Л.В. Изучение методом ЭПР каталитической системы  $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$  в условиях, приводящих к иницированию чередующейся сополимеризации диенов и олефинов / Л.В. Яценко, А.Г. Болдырев, И.Г. Жучихина, Е.Н. Кропачева // Кинетика и катализ. - 1979. - Вып. 5. - Т. 20. - С. 1353-1356.
- 2 Физические величины Справ. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- 3 Сараев В.В., Шмидт Ф.К. Электронный парамагнитный резонанс металлокомплексных катализаторов. Иркутск: Изд-во Иркутского университета, 1985. 344 с.

## **ЯВЛЕНИЕ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ В ЗАМОРОЖЕННЫХ ТОНКИХ МЫЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ**

На лекционном занятии по физике мы прошли тему «Интерференция света в тонких пленках». И нас заинтересовали такие вопросы:

- 1) Наблюдается ли интерференция в мыльных пузырях? Сохраняется ли она при замораживании?
- 2) Как правильно приготовить раствор?
- 3) При какой температуре начинается замораживание мыльного пузыря?

Мы решили начать с изучения самого понятия «мыльный пузырь», а так же рассмотрели теоретическое обоснование явления интерференции и некоторые интересные факты из «истории» мыльного пузыря.

Мыльный пузырь – тонкая многослойная плёнка мыльной воды, наполненная воздухом, обычно в виде сферы с переливчатой поверхностью. Мыльные пузыри обычно существуют лишь несколько секунд и лопаются при прикосновении или самопроизвольно. Их часто используют в своих играх дети.

Из-за недолговечности мыльный пузырь стал синонимом чего-то привлекательного, но бессодержательного и недолговечного. Иногда акции на новых рынках сравнивают с мыльными пузырями, в случае искусственного раздутия их ценности их называют «дутыми».

Плёнка пузыря состоит из тонкого слоя воды, заключённого между двумя слоями молекул, чаще всего мыла. Эти слои содержат в себе молекулы, одна часть которых является гидрофильной, а другая гидрофобной. Гидрофильная часть привлекается тонким слоем воды, в то время как гидрофобная, наоборот, выталкивается. В результате образуются слои, защищающие воду от быстрого испарения, а также уменьшающие поверхностное натяжение.

Что представляет собой обычный мыльный пузырь? Это сфера, образованная тонкой плёнкой жидкости и заполненная воздухом (газом), и снаружи также окружённая воздухом. Мыльные пузыри сохраняются достаточно долго, если нет испарения. Происходит это потому, что молекулы мыла, гидрофильными (имеющими сродство к воде) концами направлены внутрь, а гидрофобными (инертными) наружу, создавая нейтральную оболочку. Эта оболочка ограждает воду и мешает испарению. Пузыри, сохраняемые в очень влажном воздухе, чтобы исключить испарение, существуют ещё дольше, рекордный срок их жизни – несколько месяцев.

Пузырь существует потому, что поверхность любой жидкости (в данном случае воды) имеет некоторое поверхностное натяжение, которое делает поведение поверхности похожим на поведение чего-нибудь эластичного. Однако, пузырь, сделанный только из воды, нестабилен и быстро лопается. Для того, чтобы стабилизировать его состояние, в воде растворяют какие-нибудь поверхностно-активные вещества, например, мыло. Распространённое заблуждение состоит в том, что мыло увеличивает поверхностное натяжение воды. На самом деле, оно делает как раз обратное, уменьшает поверхностное натяжение примерно до трети от поверхностного натяжения чистой воды. Когда мыльная плёнка растягивается, концентрация мыльных молекул на поверхности уменьшается, увеличивая при этом поверхностное натяжение. Таким образом, мыло избирательно усиливает слабые участки пузыря, не давая им растягиваться дальше. В дополнение к этому, мыло предохраняет воду от испарения, тем самым делая время жизни пузыря еще больше.

Сферическая форма пузыря также получается за счёт поверхностного натяжения. Силы натяжения формируют сферу потому, что сфера имеет наименьшую площадь поверхности при данном объёме. Эта форма может быть существенно искажена потоками воздуха и самим процессом надувания пузыря. Однако, если оставить пузырь плавать в спокойном воздухе, его форма очень скоро станет близкой к сферической.

Если надуть пузырь при низкой температуре, например,  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , то он замёрзнет при соприкосновении с поверхностью. Воздух, находящийся внутри пузыря, будет постепенно просачиваться наружу и в конце концов пузырь разрушится под действием собственного веса.

При температуре  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  пузыри замерзают в воздухе и могут разбиться при ударе о землю. Если при такой температуре надуть пузырь тёплым воздухом, то он замёрзнет почти в идеальной сферической форме, но по мере того, как воздух будет охлаждаться и уменьшаться в объёме, пузырь может частично разрушиться, и его форма будет искажена. Пузыри, надутые при такой температуре,



всегда будут небольшими, так как они будут быстро замерзать, и если продолжать их надувать, то они лопнут.

Переливчатые «радужные» цвета мыльных пузырей получаются за счёт интерференции световых волн и определяются толщиной мыльной плёнки.

Когда свет проходит сквозь тонкую плёнку пузыря, часть его отражается от внешней поверхности, в то время как другая часть проникает внутрь плёнки и отражается от внутренней поверхности. Наблюдаемый в отражении цвет излучения определяется интерференцией этих двух отражений. Поскольку каждый проход света через плёнку создает сдвиг по фазе пропорциональный толщине плёнки и обратно пропорциональный длине волны, то результат интерференции зависит от двух величин. Отражаясь, некоторые волны складываются в фазе, а другие в противофазе, и в результате белый свет, сталкивающийся с плёнкой, отражается с оттенком, зависящим от толщины плёнки.

По мере того, как плёнка становится тоньше из-за испарения воды, можно наблюдать изменение цвета пузыря. Более толстая плёнка убирает из белого света красный компонент, делая тем самым оттенок отражённого света сине-зелёным. Более тонкая плёнка убирает жёлтый (оставляя синий свет), затем зелёный (оставляя пурпурный), и затем синий (оставляя золотисто-жёлтый). В конце концов стенка пузыря становится тоньше, чем длина волны видимого света, все отражающиеся волны видимого света складываются в противофазе и мы перестаём видеть отражение совсем (на тёмном фоне эта часть пузыря выглядит «чёрным пятном»). Когда это происходит, толщина стенки мыльного пузыря меньше 25 нанометров, и пузырь, скорее всего, скоро лопнет.

Эффект интерференции также зависит от угла, с которым луч света сталкивается с плёнкой пузыря. Таким образом, даже если бы толщина стенки была везде одинаковой, мы бы всё равно наблюдали различные цвета из-за движения пузыря. Но толщина пузыря постоянно меняется из-за гравитации, которая стягивает жидкость в нижнюю часть так, что обычно мы можем наблюдать полосы различного цвета, которые движутся сверху вниз.

В ходе проведения экспериментальной части нашей работы во-первых, мы приготовили три раствора:

а) раствор №1 состоял из 5мл. глицерина, 10 мл. средства для мытья посуды, 30 мл. дистиллированной воды;

б) раствор №2 состоял из 10 мл. геля для душа, 10 мл. дистиллированной воды, ½ чайной ложки сахара.

в) раствор №3 состоял из мелко натертого хозяйственного мыла и дистиллированной воды.

Во-вторых, наблюдали явление интерференции в помещении при нормальном освещении. Следует отметить, что мыльный пузырь №1 надувается до больших размеров, держится 10 секунд, ярко выраженная интерференция света. В то время как, мыльный пузырь №2 надувается также хорошо, но время жизни пузыря мало, 5-6 секунд, а мыльный пузырь №3 надувается до небольших размеров и «живет» лишь пару секунд.

Данные нашего наблюдения говорят о том, что длительность жизни мыльного пузыря зависит от компонента, который уплотняет воду, делая пузырь более прочным. Следовательно, глицерин является наиболее сильным уплотнителем.

Следующий этап эксперимента заключался в наблюдении интерференции на открытом воздухе. Несмотря на то, что мыльный пузырь №1 показал хорошую интерференцию света, но пузырь не заморозился, так как температура воздуха была всего - 3°C, а для замораживания пузыря необходима хотя бы -15°C. Пузырь долгое время лежал на снегу, не лопаюсь, что опять таки говорит о сильной плотности раствора.

Мыльный пузырь №2 также выявил яркую интерференцию. Начал замораживаться даже при температуре -3°C, но при этом процессе лопается. Возможно, это происходит из-за маленькой толщины пленки.

Мыльный пузырь №3 почти прозрачный, явление интерференции наблюдается слабо, на снег не ложился, сразу лопался, так как в растворе отсутствует уплотнитель воды. Замораживания не наблюдали.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мыльный\_пузырь: <http://ru.wikipedia.org/wiki/>
2. <http://planetashkol.ru/uchenik/Blogs/Posle-shkoly/BlogEntryInfo.aspx?Id=9B1B118E-D944-442F-ACDE-4F7EE2416D04>
3. <http://www.happy-kids.ru/page.php?id=426>
4. <http://posobie.info/forum/viewtopic.php?t=8165>

## **ПРОЧНОСТЬ НАНОКРИСТАЛЛОВ**

Под наноструктурами часто расширенно понимают материалы и устройства, имеющие структурные составляющие менее 1 мкм. Повышенный интерес к такого рода материалам и структурам объясняется двумя связанными друг с другом обстоятельствами, а именно, их высокими прочностными и функциональными свойствами и миниатюризацией различных систем и устройств электромеханики, робототехники, электроники, медицины. Как перспективные конструкционные материалы в том числе для аппаратов нефтехимического производства, нано- и микрокристаллические металлы и сплавы уже сейчас имеют достаточно широкую область применения.

В настоящее время разработан ряд эффективных методов получения металлических материалов со сверхмелким (10 – 1000 нм) зерном, таких как распыление исходного материала из расплава или его размол в шаровой мельнице с последующим компактированием нано- или микропорошка в форме поликристаллического агрегата. Распространённым способом получения микро- и нанокристаллических металлических плёнок толщиной 0,1–10 мкм является метод осаждения атомов из газовой фазы на подложку или осаждения их из раствора электролита.

Наряду с нанокристаллическими материалами большое внимание в последнее время уделяется изучению прочностных и деформационных свойств монокристаллических образцов чистых металлов и сплавов, имеющих поперечные размеры в одном или двух направлениях менее 1 мкм. Выполненные полвека назад опыты по растяжению металлов с ГЦК- и ОЦК-решётками в виде выращенных из газовой фазы нитевидных кристаллов (усов) диаметром 5–20 мкм показали, что они обладают высокой прочностью и упруго деформируются до 2 %.

Достижением нескольких последних лет является разработка методов получения и исследования механических свойств монокристаллических образцов с поперечными размерами в субмикронном и нанодиапазонах. Для этой цели применяется травление поверхности металлического монокристалла фокусированным ионным пучком, в результате чего на ней формируются микростолбики материала диаметром 100–1000 нм и высотой несколько микрометров, которые затем подвергаются деформации сжатия в наноинденторе с уплощённой формой алмазного наконечника. Развитием этого метода является травление поверхности двухфазного сплава фокусированным ионным пучком с целью образования на ней "леса" из микростолбиков одной фазы с последующей их деформацией в наноинденторе. Для изготовления поликристаллических образцов толщиной 300 - 500 нм используется NEMS-технология, т.е. нанолито- графическое травление осаждённых на подложку тонких металлических плёнок. Она позволяет изготовить в одной плёночной конструкции не только образцы на растяжение или изгиб, но и нагружающее и измерительное устройства.

В обзорном докладе проанализированы лишь работы, в которых нанокристаллические материалы, нано- и микрокристаллы подвергались простым механическим воздействиям – одноосному растяжению, сжатию или изгибу. В литературе имеются работы, в которых наноматериалы и нанокристаллы деформировались в более сложных условиях, таких как механическая усталость, ударное нагружение, ползучесть, нестабильность размеров нанозёрен при повышенных температурах.

*Насыбуллина Н.М.,  
ГОУ ВПО «Казанский государственный медицинский университет»*

## **ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО ФАКТОРА НА СТАБИЛЬНОСТЬ СУБСТАНЦИЙ - ПРОИЗВОДНЫХ 1,2-БЕНЗОТИАЗИНА**

В последние годы для лечения различных воспалительных заболеваний широко используются биологически активные вещества нестероидной структуры, обладающие противовоспалительным действием, где основными действующими веществами являются субстанции - производные 1,2 – бензотиазина-3-кабоксамида-1,1-диоксида [1]. К таким веществам можно отнести пироксикам [1], мелоксикам [2], теноксикам [3], которые представляют собой аморфные порошки желтого цвета, практически нерастворимые в воде, слабых кислотах и большинстве органических растворителях.

При подборе растворителя для указанных выше веществ проводятся различные исследования, возможные и при повышенных температурах на стадии нагревания раствора данных активных субстанций. Поэтому, важным была оценка влияния температурного фактора на стабильность биологически активных соединений – производных 1,2-бензотиазина в растворах с целью выявления изменения структуры вышеупомянутых субстанций при использовании высоких температур. При проведении данных исследований использовался термогравиметрический (ТГА) метод анализа, с помощью которого можно с высокой точностью проследить за изменением массы пробы субстанций при повышении температуры [4].

Осуществляя метод ТГА для субстанций – производных 1,2 – бензотиазина, образцы проб пироксикама, мелоксикама и теноксикама нагревали до определенной температуры, затем охлаждали и после охлаждения взвешивали с аналитической точностью. Процесс повторяли циклически, каждый раз увеличивая температуру. Затем по результатам взвешивания строили термогравиметрические (ТГ) кривые данных субстанций в координатах: температура – масса образца изучаемого вещества [4], составляющие дифференциальные кривые: нагревания, изменения массы, тепловыделения или теплопоглощения.

На основании кривых ТГ судили о том, каким образом изменялась при нагревании масса проб изучаемых субстанций, при каких температурах и на сколько миллиграммов менялась масса пробы данных субстанций с точностью, примерно, от 0,5 до 0,1%.

Термограммы изучаемых образцов субстанций снимались на дериватографе системы Paulik-Paulik-Erdey с учетом релаксационного характера при скорости нагревания 5° С/мин до 500° С. Масса образцов равнялась 0,200 г. Перед снятием термограмм все изучаемые образцы субстанций подвергались отжигу в термошкафу при соответствующей температуре.

В результате определения термической устойчивости образцов субстанций 1,2- бензотиазина методом ТГА установлено, что незначительная потеря массы до 5% у субстанции мелоксикама наблюдается при 268 °С, а 20% потери от первоначальной массы мелоксикама наблюдаются при температуре 275 °С. Заметная термодеструкция, составляющая 50% потери массы, происходит при температуре 315 °С. При повышенной температуре более 315 °С до 600 °С теряется около 80% от первоначальной массы мелоксикама, а при увеличении температуры свыше 700 °С происходит полная деструкция самого вещества.

С помощью метода ТГА, оценивая влияние температурного фактора на стабильность субстанции теноксикама в интервале температур от 0 °С до 600 °С, нами было показано, что при температуре 215 °С наблюдается 5%-я потеря массы субстанции теноксикама. При температуре 230 °С - 10%-я потеря массы активного вещества, а при температуре 265 °С наблюдалась 50%-я потеря массы субстанции вещества. И только при температуре 560 °С наступает 100% -я деструкция теноксикама.

В случае же с субстанцией пироксикама от 180 °С до 200 °С наступает 10 % -я потеря в массе субстанции пироксикама, при повышении температуры до 250 °С наступает 50 % -я потеря в массе пироксикама, увеличивающаяся с увеличением температуры до 500 °С.

Тем самым, данными исследованиями показано, что: образцы субстанции пироксикама проявляют устойчивость в области температур от 0 °С до 200 °С, при этом образцы субстанции теноксикама проявляют устойчивость в области температур от 0 °С до 230 °С и наконец, образцы субстанции мелоксикама проявляют устойчивость в области температур от 0° С до 275° С.

В дальнейшем процесс термодеструкции образцов пироксикама, теноксикама и мелоксикама происходит с достаточно высокой скоростью и заканчивается 100% потерей в массе в области температур от 500 °С до 750 °С.

Тем самым, проведенные исследования с помощью ТГА по оценке влияния температурного фактора на стабильность субстанций – производных 1,2-бензотиазина позволили разработать технологический режим при создании новых лекарственных форм данных биологически активных веществ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Насыбуллина Н.М. Фармакокинетические, биофармацевтические и технологические аспекты создания лекарственных форм нейротропных и противовоспалительных средств (производных ГОМК, ГАМК и 1,2-бензотиазина): Автореф. дисс. ... доктор. фарм. наук. – Москва., 1999. – 48 с.
2. Мустафин, Р.А. Разработка и исследование лекарственных форм мелоксикама для наружного применения: автореф. дис. ... канд. фармацевт. наук: 14.04.01 / Р.А. Мустафин. – Пятигорск, 2011. – 26 с.
3. Эль Али Ф.А. Разработка и биофармацевтическая оценка лекарственных форм теноксикама и напроксена противовоспалительного действия для наружного применения: автореф. дис. ... канд. фармацевт. наук: 14.04.01 / Ф.А. Эль Али. – Пермь, 2011. – 23 с.
4. У. Уэндландт. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. – С.5-25.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ – ПРОИЗВОДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Создание лекарственных средств и разработка их технологии в производстве лекарственных форм не обходится без проведения физико-химических исследований, включающих идентификацию, доброкачественность и количественное определение лекарственного вещества (ЛВ) как в субстанции, так и в его лекарственной форме, что также имеет важнейшее значение и в процессе их стандартизации.

В качестве объекта исследования нами были выбраны перспективные в медицине ЛВ нестероидной структуры, обладающие противовоспалительным действием – производное дитиоктовой кислоты – липоевая кислота (ЛК) [1] и производное арилалкановой кислоты – напроксен (НП) [2].

На основании ряда исследований (фармакологические, биофармацевтические, микробиологические, технологические, реологические) были разработаны с использованием НП и ЛК их лекарственные формы – гели, проявляющую биологическую активность и обладающие противовоспалительным действием [2].

Для идентификации НП и ЛК в субстанциях были использованы следующие физико-химические методы анализа: дериватография [3], масс – спектроскопия, ВЭЖХ, ТСХ, УФ-спектрофотометрия.

С помощью метода ТСХ было установлено, что свежеприготовленный гель НП и после 2-х лет хранения давал характерное окрашивание желтого цвета, а тот же гель с ЛК давал характерное интенсивное окрашивание коричневого цвета, практически идентичное по форме и расстоянию от ввода пробы эталонного раствора. Значение  $R_f$  зон адсорбции на хроматограмме испытуемых образцов НП и ЛК соответствовали  $R_f$  зонам адсорбции эталонных растворов НП и ЛК.

Результаты количественного и качественного анализа образцов субстанций НП и ЛК, а также образцов гелей с ЛВ, полученные с помощью ВЭЖХ, свидетельствовали о воспроизводимости метода и о том, что относительная ошибка определения НП и ЛК в образцах гелей (при  $P=95\%$ ) не превышала соответственно значений  $\pm 1,19\%$  и  $\pm 1,5\%$ .

Методом УФ-спектрофотометрии регистрировали максимум поглощения разрушенного геля с НП при длине волны  $330 \pm 3$  нм, а ЛК при длине волны  $333 \pm 3$  нм.

Относительная ошибка количественного определения НП и ЛК в образцах гелей спектрофотометрическим методом (при  $P=95\%$ ) не превышала  $\pm 1,3\%$ , что укладывается в пределы погрешности данного метода анализа.

Наряду с изучением физико-химических свойств ЛВ и оптимальным подбором вспомогательных веществ, с помощью дериватографии для субстанций НП и ЛК изучали их процессы дегидратации, плавления, термической деструкции при непрерывном нагревании в интервале температур от  $0^\circ\text{C}$  до  $560^\circ\text{C}$ .

Методом термогравиметрического анализа [3] было установлено, что незначительные потери массы (5%) образцов НП наблюдаются при температуре  $105^\circ\text{C}$ . При этом, заметная термодеструкция, составляющая 50% потери массы НП, происходит при температуре  $305^\circ\text{C}$ .

В случае использования субстанции ЛК в лекарственной форме – геле было обнаружено, что при нагревания в интервале температур от  $25^\circ\text{C}$  до  $175^\circ\text{C}$  между гелевой основой и субстанцией ЛК не происходило какого-либо физико-химического взаимодействия.

Таким образом, проведенный комплекс аналитических исследований для субстанций - производных органических кислот (арилалкановой и дитиоктовой) - НП и ЛК позволил выявить оптимальный состав и разработать рациональную технологию изготовления противовоспалительных гелей для наружного их использования.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Зверева Е.Ю. Изучение противовоспалительных свойств липоевой кислоты и разработка ее лекарственных форм для наружного применения : автореф. дис. ... канд. фарм. наук 15.00.01-Тюмень, 2006. – 24 с.
2. Насыбуллина Н.М. Аналитические исследования в области создания лекарственных форм производных пропионовой кислоты /Тез. мат. Всеросс. конф.:«Проведение научных исследований в области синтеза, свойств и переработки ВМС, а также воздействие физических полей на протекание химических реакций». – Казань, ноябрь 2010 г. – С. 156.
3. У. Уэндландт. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978 – С.5-25.

## **ГРАФЕН – ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА**

Графен представляет собой однослойную двумерную углеродную структуру, поверхность которой регулярным образом выложена правильными шестиугольниками со стороной 0,142 нм и атомами углерода в вершинах. Подобная структура является составляющим элементом кристаллического графита, в котором такие графеновые плоскости расположены на расстоянии примерно 3,4 нм друг от друга. В результате открытия сравнительно простого способа выделения индивидуального образца графена в последние годы резко возрос интерес к получению, исследованию и практическому использованию графена. Этот интерес обусловлен в первую очередь уникальными физико-химическими свойствами графена, такими как высокая электро- и теплопроводность, зависимость электронных характеристик от наличия на поверхности графена присоединённых радикалов различной природы, регулируемая ширина запрещённой зоны, квантовый эффект Холла, чрезвычайно высокая подвижность носителей, высокая упругость и хорошие электромеханические характеристики. Указанные свойства чрезвычайно привлекательны с точки зрения возможного прикладного использования графена в качестве основы для новых наноматериалов с улучшенными механическими, электрическими и тепло- физическими характеристиками, а также в качестве элемента нанoeлектронных устройств. За новаторские эксперименты по исследованию двумерного материала графена двум физикам российского происхождения К. Новоселову и А. Гейму была присуждена Нобелевская премия по физике за 2010 год.

В докладе представлен обзор современного состояния исследований в области графена — двумерной гексагональной структуры, составленной из атомов углерода. Рассмотрены структурные особенности графена и основные методы его получения. Анализируются фононные свойства графена и его характеристики, которые определяются этими свойствами. В частности, обсуждается проблема определения теплопроводности графена и последние экспериментальные и теоретические достижения в этом направлении. Обсуждаются проблемы стабильности двумерных кристаллических структур и размерные эффекты, которые проявляются в зависимости характеристик графена от его поперечных размеров. Анализируются методы моделирования, направленные на установление фононных характеристик и коэффициента теплопроводности графена.

В настоящее время исследование в области графена переживают подлинный бум. Ежемесячно публикуются сотни статей, ежегодно проводятся десятки научных конференций. Подобный интерес к исследованию графена представляется оправданным, если учесть, что графен является уникальным объектом, сочетающим в себе свойства микроскопической частицы с квантовыми характеристиками макроскопического материала. Микроскопические свойства графена проявляются в зависимостях их основных параметров от размера образца (размерные зависимости). Исследование графена позволяет ответить на фундаментальные вопросы, относящиеся к особенностям двумерных кристаллических структур. Высокая термическая, механическая и химическая стабильность графена в сочетании с миниатюрными размерами образцов и рекордными транспортными характеристиками открывает широкие перспективы практического использования этого материала. Эти исследования приведут к разработке новых материалов и новых типов электронных приборов.

## **МАГНИТНОЕ ЭКРАНИРОВАНИЕ ЯДРА ПРОТОНА И ЕГО ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) высокого разрешения, как наиболее информативный и мощный метод исследования структуры, геометрии и динамики молекул, глубоко пронизывает все области применения химических процессов.

Ядерный магнитный резонанс – явление, основанное на поглощении энергии внешнего высокочастотного магнитного поля образцом, помещенном в постоянное магнитное поле.

Все ядра с нечетным массовым числом имеют спин, вектор углового момента, обозначаемый  $I\hbar$ , измеряется в единицах  $\hbar$ , где  $\hbar$  – постоянная Планка, деленная на  $2\pi$ . Спин  $I$  имеет полуцелые значения, кратные  $1/2$ . Ядра с четным массовым числом либо вообще не имеют спина, если заряд ядра четный, либо имеют целочисленные значения спина 1, 2, 3 и т.д. Химики в большинстве интересуют простейшие ядра со спином  $1/2$ , среди которых наиболее важное место занимает протон.

Наличие спинового момента у заряженного ядра приводит к возникновению ядерного магнитного момента  $\mu_N$ , который пропорционален спину  $I$  и определяется выражением:

$$\mu_N = \gamma_N \hbar I = g_N \beta_N I,$$

где  $\gamma_N$  – гиромагнитное отношение ядра,  $g_N$  – безразмерная постоянная (ядерный g-фактор),  $\beta_N = (e\hbar)/(2m_p \cdot C)$  – ядерный магнетон ( $e$ ,  $m_p$  – заряд и масса протона соответственно,  $C$  – скорость света).

В отсутствии внешнего магнитного поля любые ориентации вектора ядерного магнитного момента в пространстве равновероятны, т.е. квантовые спиновые состояния вырождены.

При наложении постоянного магнитного поля  $B$  возникает взаимодействие между ним и магнитным моментом ядра  $\mu_N$ , которое при квантомеханическом описании выражается гамильтонианом:

$$H = -\mu_N B.$$

Энергия этого взаимодействия зависит от ориентации вектора магнитного момента относительно направления поля. Возможен лишь некоторый дискретный набор проекций, т.е. компонент вектора ядерного спина в любом заданном направлении, определяемых магнитным квантовым числом  $m_I$ . Энергетические уровни протона в постоянном магнитном поле расщепляются на две составляющие: нижний с меньшей энергией и  $m_I = +1/2$  и верхний с  $m_I = -1/2$ .

Переходы между энергетическими, в данном случае спиновыми, уровнями удовлетворяют общему условию:

$$\Delta E = h\nu,$$

т.е. могут происходить с испусканием или поглощением кванта электромагнитного излучения частотой  $\nu$ .

Для возбуждения переходов на образец, помещенный в постоянное однородное магнитное поле, необходимо воздействовать переменным магнитным полем  $B_v = B_v^0 \cos(2\pi\nu t + \delta)$ , сравнимым по энергии с  $\Delta E$ . Резонансное поглощение электромагнитного излучения происходит при условии, что вектор осциллирующего магнитного поля перпендикулярен направлению постоянного магнитного поля  $B_v \perp B$  и для рассматриваемой двухуровневой системы удовлетворяется равенство:

$$h\nu = \gamma_N \hbar B = g_N \beta_N B,$$

представляющее так называемое условие ядерного магнитного резонанса.

Для химии метод ЯМР важен прежде всего именно потому, что резонансные частоты ядер зависят от тонких магнитных взаимодействий, т.е. в конечном счете от особенностей строения и распределения электронной плотности в молекулах.

Движение электронов вокруг ядра в условиях внешнего магнитного поля  $B$  создает в ядре дополнительное магнитное поле  $B'$ , которое пропорционально и направлено противоположно приложенному поляризирующему полю:

$$B' = -\sigma B.$$

Таким образом, реально на ядро действует некоторое эффективное поле

$$B_n = B + B' = (1 - \sigma)B,$$

где  $\sigma = (B - B_n)/B$  – безразмерная величина, называемая константой экранирования, обычно приводится в миллионных долях (м.д., или  $10^{-6}$ ).

На практике гораздо удобнее измерять не абсолютное значение константы экранирования, а разности:

$$\delta = \sigma_{эт} - \sigma_x,$$

где  $\sigma_{эт}$  – константа экранирования ядра в каком-то эталонном веществе, а  $\sigma_x$  – константа экранирования того же ядра в исследуемом образце.

Если константа экранирования  $\sigma$  определена для вещества (раствора), т.е. включает атомный и молекулярный вклады, а также составляющую, обусловленную межмолекулярными взаимодействиями  $\sigma$ , то она представляет абсолютный химический сдвиг сигнала данного ядра (или группы эквивалентных ядер). Разность  $\delta$  таких констант для эталона и образца или сдвиг сигнала ЯМР образца относительно выбранного эталона (в том же растворителе) называют относительным или просто химическим сдвигом.

Хорошо известно, что свойства каучуков в значительной степени зависят от содержания различных конфигурационных изомеров и от характера их распределения в цепи полимера. В качестве одного из способов определения микростроения полидиеновых каучуков широко

используется спектроскопия ЯМР. Именно химические сдвиги ядер протонов в различных конфигурациях полимерной цепи позволяют определить структуру полимера.

Первые работы по изучению строения ПБД методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  сообщали сведения о значениях химических сдвигов 1,4- и 1,2- мономерных звеньев. Линии в спектрах были настолько уширены и перекрыты, что разность химических сдвигов протонов различных мономерных звеньев оказывалась недостаточной для определения микростроения ПБД с требуемыми точностью и достоверностью.

Уширение линий обусловлено, с одной стороны, тесным расположением линий, отвечающих различным последовательностям звеньев в цепи (т.н. «полиморфизм» макромолекулы), и с другой – скалярными спин-спиновыми взаимодействиями соседних по цепи протонов.

Несмотря на успехи исследователей, определение микростроения ПБД с количественной точки зрения продолжало оставаться непростой задачей. Особенно наглядным это было в случае, когда ПБД представлял из себя статистический сополимер цис-1,4- и транс-1,4-звеньев с очень малым (менее 5 мольных %) содержанием одного из этих конфигурационных изомеров.

На рисунке 1 представлен спектр ЯМР  $^1\text{H}$  для звеньев полимерной цепи, содержащих двойную связь  $\text{C}=\text{C}$ . Близость значений химсдвигов требует применения ЯМР – спектрометров с большой рабочей частотой. Для регистрации спектра на рисунке 1 использовался спектрометр с частотой 100 МГц. Анализ литературных данных по интерпретации сложных спектров ЯМР полимеров [1,2] позволил идентифицировать линии спектра ЯМР, которые указаны на самом спектре.

Определение интегральных интенсивностей сигналов позволяет определить относительное содержание различных типов протонов в полимерной цепи.

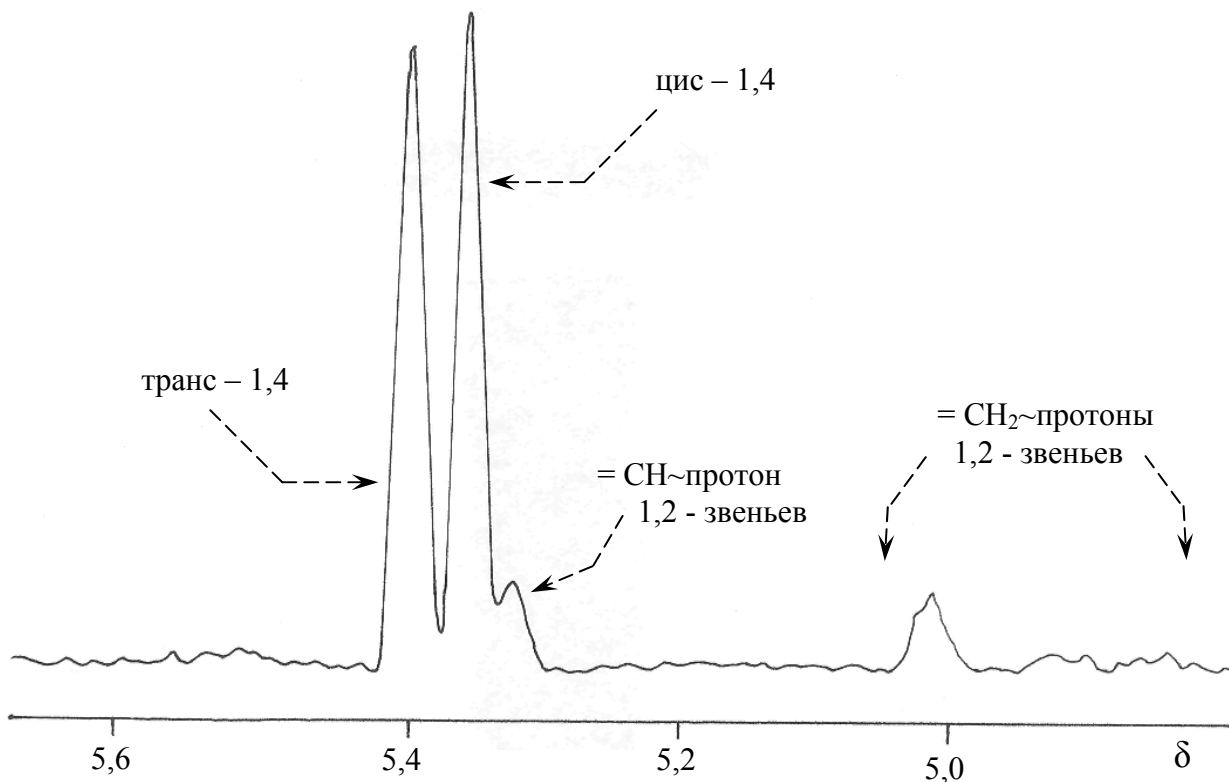


Рисунок 1.

Олефиновая часть спектра ЯМР  $^1\text{H}$  (100 МГц, растворитель  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 7,25$  м.д.) полибутадиена «Aldrich» (состав: цис - 1,4 ~ 36%, транс - 1,4 ~ 55%, 1,2 ~ 9%) при развязке спин – спинового взаимодействия с метиленовыми протонами

Таким образом, в данной работе приведены теоретические принципы исследования магнитного экранирования ядра водорода методом ЯМР и рассмотрено практическое применение данного метода при исследовании полибутадиенового каучука.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Zymonas, J.  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance studies of 1.2-polybutadienes / J. Zymonas, E. R. Samtee, H. J. Harwood // *Macromolecules*. – 1973. – Vol. 6, № 1. – С. 129-133.

2. Хачатуров, А. С. Скрытые компоненты линий ПМР для изомерных звеньев и их сочетаний в полибутадиене по данным двумерной ЯМР спектроскопии / А. С. Хачатуров, В. П. Иванова // Современные аспекты ЯМР спектроскопии полимеров. – 1994. – С. 158-165.

*Потанова И.Н.,*

*Нижекамский химико-технологический институт  
(филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»*

## **ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОННАХ**

В ряде производств химической, нефтяной, пищевой и других отраслей промышленности в результате различных технологических процессов получают смеси жидкостей, которые необходимо разделить на составные части.

Для разделения смесей жидкостей и сжиженных газовых смесей в промышленности применяют способы простой перегонки (дистилляции), перегонки под вакуумом и с водяным паром, молекулярной перегонки и ректификации. Ректификацию широко используют в промышленности для полного разделения смесей летучих жидкостей, частично или целиком растворимых одна в другой.

Сущность процесса ректификации сводится к выделению из смеси двух или в общем случае нескольких жидкостей с различными температурами кипения одной или нескольких жидкостей в более или менее чистом виде. Это достигается нагреванием и испарением такой смеси с последующим многократным тепло- и массообменом между жидкой и паровой фазами; в результате часть легколетучего компонента переходит из жидкой фазы в паровую, а часть менее летучего компонента—из паровой фазы в жидкую.

Процесс ректификации осуществляют в ректификационной установке, включающей ректификационную колонну, дефлегматор, холодильник-конденсатор, подогреватель исходной смеси, сборники дистиллята и кубового остатка. Дефлегматор, холодильник-конденсатор и подогреватель представляют собой обычные теплообменники. Основным аппаратом установки является ректификационная колонна, в которой пары перегоняемой жидкости поднимаются снизу, а навстречу парам сверху стекает жидкость, подаваемая в верхнюю часть аппарата в виде флегмы. В большинстве случаев конечными продуктами являются дистиллят (сконденсированные в дефлегматоре пары легколетучего компонента, выходящие из верхней части колонны) и кубовый остаток (менее летучий компонент в жидком виде, вытекающий из нижней части колонны).

Процесс ректификации может протекать при атмосферном давлении, а также при давлениях выше и ниже атмосферного. Под вакуумом ректификацию проводят, когда разделению подлежат высококипящие жидкие смеси. Повышенные давления применяют для разделения смесей, находящихся в газообразном состоянии при более низком давлении. Степень разделения смеси жидкостей на составляющие компоненты и чистота получаемых дистиллята и кубового остатка зависят от того, насколько развита поверхность фазового контакта, а следовательно, от количества орошающей жидкости (флегмы) и устройства ректификационной колонны.

В промышленности применяют колпачковые, ситчатые, насадочные, пленочные трубчатые колонны и центробежные пленочные ректификаторы. Они различаются в основном конструкцией внутреннего устройства аппарата, назначение которого — обеспечение взаимодействия жидкости и пара. Это взаимодействие происходит при барботировании пара через слой жидкости на тарелках (колпачковых или ситчатых) либо при поверхностном контакте пара и жидкости на насадке или поверхности жидкости, стекающей тонкой пленкой. Процесс ректификации осуществляется путем многократного контакта между неравновесными жидкой и паровой фазами, движущимися относительно друг друга. При взаимодействии фаз между ними происходит массо- и теплообмен. В результате каждого контакта компонент перераспределяются между фазами: пар несколько обогащается низкокипящим компонентом, жидкость - высококипящим. Многократное контактирование приводит к практически полному разделению исходной смеси.



## СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДНЫЕ СРЕДЫ И ИХ СВОЙСТВА

Сверхкритическим флюидом (от английского слова fluid, то есть «способный течь») — называют вещество при температуре и давлении выше критической точки. В сверхкритическом состоянии способны находиться большое количество веществ, включая металлы и сплавы, фактически переход в сверхкритическое состояние ограничен температурой разложения вещества.

Впервые явление сверхкритического состояния вещества обнаружил французский физик и механик Шарль Каньяр де ла Тур в начале 19 века, нагревая различные жидкости в паровом автоклаве Папена, он заметил исчезновение фазовых границ при превышении определенной температуры.

Термин сверхкритический флюид (supercritical fluid) был впервые использован в работах Эндрюса. Проводя опыты в толстостенных стеклянных трубках, он измерял зависимость объема от давления и построил линии сосуществования двух фаз для углекислоты (Рис. 1).

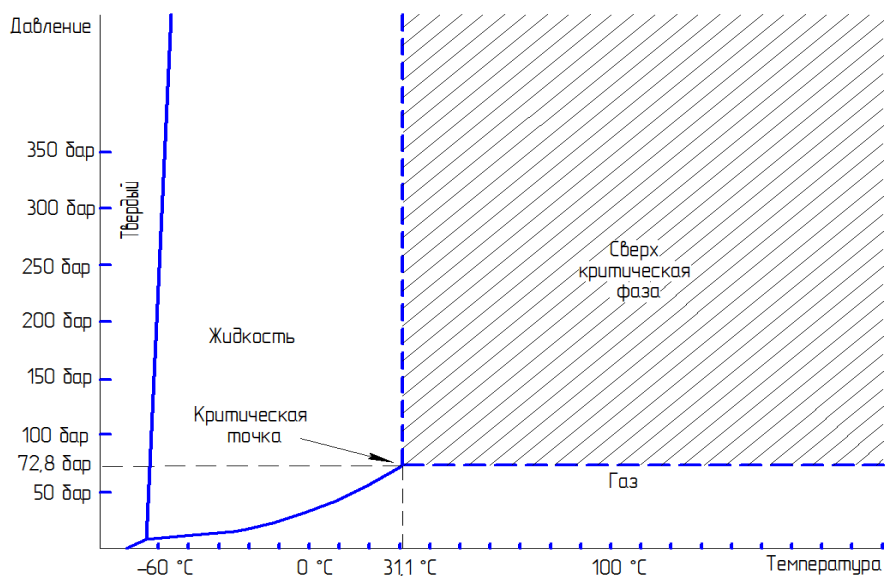


Рис. 1. Фазовая диаграмма диоксида углерода

Аналогичные линии сосуществования фаз так же построены для многих других веществ.

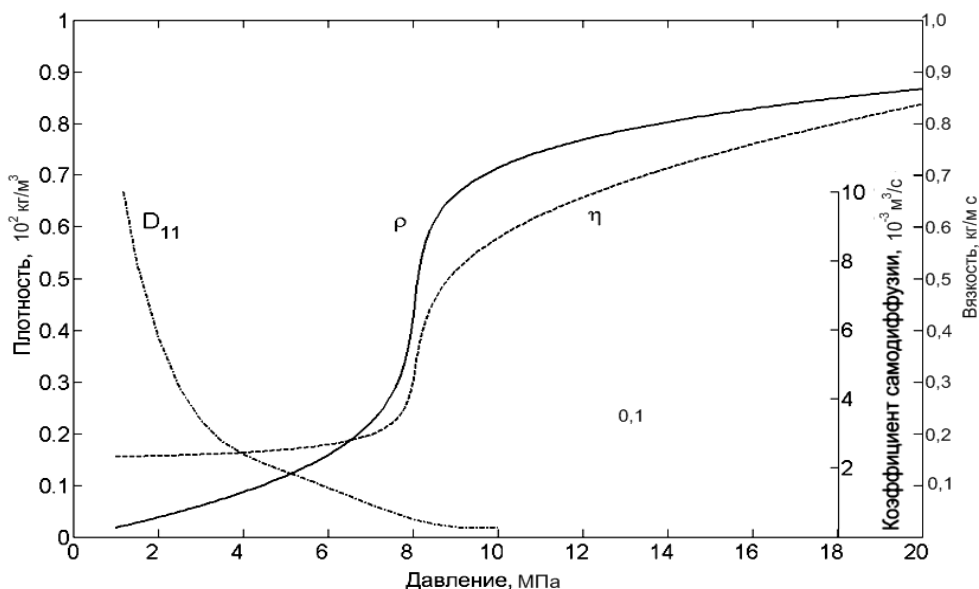
Сверхкритический флюид (СКФ) - состояние вещества, со свойствами характерными как для газов (сжимаемость, заполнение всего объема емкости, высокая диффузия), так для жидкостей (высокая плотность, растворяющая способность).

Критическая точка обозначает конец раздела фаз между жидким и газообразным состоянием. Выше этой температуры жидкость и газ невозможно более отличить друг от друга. Это состояние характеризуется специфической для вещества критической температурой  $T_{кр}$  и критическим давлением  $P_{кр}$ . Если при  $P > P_{кр}$  понизить температуру ниже  $T_{кр}$  (вертикальная пунктирная линия), то объем вещества сконденсируется в жидкую фазу. Если же при сохранении температуры  $T > T_{кр}$  понизить давление ниже  $P_{кр}$  (горизонтальная пунктирная линия), то объем вещества перейдет в газовую фазу, подчиняющуюся газовым законам. По определению  $T_{кр}$  - температура, выше которой ни при каком значении давления в системе нельзя получить двух фаз, и для  $P_{кр}$  - давление, выше которого ни при каком значении температуры в системе нельзя получить сосуществования двух фаз.

Определение СКФ является достаточно произвольным, поскольку по мере повышения температуры при постоянном давлении (выше  $P_{кр}$ ) происходит непрерывный переход жидкость - СКФ, а по мере увеличения давления при постоянной температуре (выше  $T_{кр}$ ) имеет место непрерывный переход газ - СКФ для газов и жидкость - СКФ для жидкостей. Ни один из этих переходов не является фазовым переходом первого рода и не сопровождается выделением или поглощением тепла [1].

При выборе СКФ наиболее важными параметрами являются - это критические температура и давление. Критическое давление определяет растворяющую способность флюида в конденсированном состоянии, и таким образом, может использоваться для оценки применимости для извлечения соединений с определенной полярностью, т.е. чем выше критическое давление флюида, тем с большим коэффициентом извлечения он может экстрагировать полярные соединения.

Плотность СКФ в большей степени зависит от давления, чем от температуры и практический интерес представляет случай, когда растворяющую способность флюида можно регулировать посредством изменения давления при постоянной температуре [2]. Рост плотности СКФ (рис.2) с увеличением давления при постоянной температуре (изотерма) имеет нелинейный характер.



**Рис. 2 Плотность- $\rho$ , вязкость- $\eta$  и коэффициент самодиффузии -  $D_{11}$  диоксида углерода при температуре  $t = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$  [3, 4]**

В настоящее время в качестве СКФ используется широкий спектр органических и неорганических соединений, таких как  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{SF}_6$ . Однако, наиболее популярным и широко используемым растворителем в сверхкритическом состоянии, на основе которого осуществлено более 80% всех исследований в области сверхкритических флюидных технологий (СКФТ) и процессов, является диоксид углерода. Это обусловлено его удобными критическими параметрами (температура  $31,1^{\circ}\text{C}$ , давление  $72,8\text{ атм.}$ ). Использование диоксида углерода вместо органических растворителей повышает экологическую безопасность производств, а также степень чистоты получаемых продуктов, учитывая отсутствие в них следов достаточно токсичных органических растворителей и содержащихся в них примесей. С точки зрения технолога, он является идеальным компонентом любого процесса.

Основными преимуществами сверхкритической экстракции с использованием  $\text{CO}_2$  являются: низкая вязкость, безостановочное выведение растворителей из продуктов, несложное обращение, так как  $\text{CO}_2$  не вызывает опасений для здоровья, не горюч и безопасен для окружающей среды, неограниченное наличие  $\text{CO}_2$  и его широкая доступность.

Сравнение основных свойств сверхкритической фазы  $\text{CO}_2$  с газовой и жидкой представлено в табл.1.

**Таблица 1**

**Сравнительная характеристика физических свойств фаз  $\text{CO}_2$**

Фазовые состояния диоксида углерода	Коэффициент самодиффузии, $\text{см}^2/\text{с}$	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	Вязкость, $\text{г}/\text{см}\cdot\text{с}$
Газ	$10^{-1}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$
СКФ	$10^{-3}$	0,2-1	$10^{-4}$ - $10^{-3}$
Жидкость	$10^{-6}$	1	$10^{-2}$

Коэффициент самодиффузии экстрагируемых соединений скачкообразно увеличивается в околкритической области. В закритической области увеличение давления не приводит к значительному приращению значения коэффициента самодиффузии, в отличие от температуры,

влияние которой на коэффициент самодиффузии имеет почти линейный характер. Низкая вязкость и высокие коэффициенты самодиффузии способствуют интенсификации массопереноса в СКФ по сравнению с жидкостями, т.е. во флюиде нет ограничений, связанных с массовым переносом извлекаемых соединений, и это способствует эффективному извлечению исследуемых соединений из различных матриц при использовании СКФ.

Вдобавок ко всему СКФ имеет близкий к нулю коэффициент поверхностного натяжения, что характеризуется высокой проникающей способностью в микропористые структуры. В результате, благодаря таким уникальным физико-химическим и термодинамическим свойствам СКФ, процесс экстрагирования происходит наиболее эффективно по сравнению, с жидкостной экстракцией.

Уникальные свойства СКФ приводят к определенным преимуществам. Поскольку межмолекулярные взаимодействия в сверхкритическом состоянии достаточно сильны, флюиды способны растворять различные органические вещества, даже если последние имеют высокую молекулярную массу и малую летучесть. Следует отметить, что по сравнению с жидкими растворителями растворяющая способность у флюида меньше, но благодаря особенностям массопереноса, вытекающие из значения коэффициентов самодиффузии, процесс экстракции может протекать быстрее, чем в жидкостях [3].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Huang, F.H., Li, M.H., Lee, L.L., Starling, K.E., Chung, F.T.H. An accurate equation of state for carbon dioxide. J. Chem. Eng. Japan, 18 (1985) 490-496
2. Гумеров, Ф. М. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров / Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Г.И. Гумерова. – Казань : ФЭН, 2000. – 328 с.
3. Syed Asif Abdullah. Solubility in supercritical carbon dioxide. New Jersey Institute of Technology. 2007. p.-219.

*Садыков А.В.,  
Валеев И.М.,*

*Нижнекамский химико-технологический институт  
(филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»*

### ВЛИЯНИЕ РАСПОЛОЖЕНИЯ ГОРЕЛОК НА АЭРОДИНАМИКУ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ В ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ТРУБЧАТЫХ ПЕЧАХ

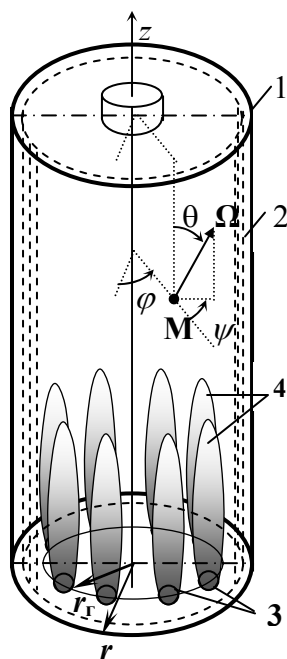


Рис. 1–упрощенная схема топочной камеры и система координат:

- 1-футеровка,
- 2-трубчатый экран,
- 3-горелки, 4-факел

Влияние расположения горелок на тепловые характеристики цилиндрических трубчатых печей в рамках двумерной математической модели исследовано в [1]. Расположение горелок оказывает также влияние на аэродинамику продуктов сгорания. Для изучения этого вопроса выполнены параметрические исследования аэродинамических характеристик топочной камеры трубчатой печи цилиндрического типа, которая используется на нефтеперерабатывающих заводах для нагрева сырья реактора. Упрощенная схема топочной камеры исследуемой печи представлена на рис. 1. Печь – вертикальнофакельного сжигания газового топлива, цилиндрическая, с вертикальным расположением труб змеевика в одной камере радиации. По периметру камеры радиации на расстоянии 2,074 м от оси печи установлен однорядный трубчатый экран. В поду печи расположены восемь горелок диффузионного горения.

В проведенных параметрических исследованиях рассмотрены 4 варианта расположения горелок. В 1-м случае входное сечение в топочную камеру представляет круговое отверстие, центр которого совпадает с центром круглого пода печи, что соответствует расположению горелки в центре. В остальных случаях входное сечение имеет вид круговой кольцевой щели. Во всех случаях площадь входного сечения в топку равна суммарной площади выходных амбразур восьми горелок существующей печи. Во 2, 3, 4 – случаях середина щели находится от оси топки на расстояниях  $r_r = 0,5185$  м; 0,7 м; 1,035 м.

Наличие осевой симметрии, а также симметричное расположение горелок позволяют рассматривать задачу в двумерной постановке. Трубчатый экран печи заменяется сплошной непрозрачной для

излучения лучевоспринимающей поверхностью, а отдельно расположенные горелки заменяются кольцевой щелью или круговым отверстием в зависимости от расположения горелок. При этом ширина кольцевой щели (или радиус круга) рассчитывается из условия равенства площади щели (или круга) и суммарной площади выходных амбразур горелок.

Двумерная математическая модель задачи содержит стационарные уравнения энергии, переноса энергии излучения, движения, неразрывности, модели турбулентности, модели горения.

Для нахождения поля температур в топочной камере решается уравнение энергии

$$c_p \rho u \frac{\partial T}{\partial z} + c_p \rho v \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ (\lambda + \lambda_T) \frac{\partial T}{\partial z} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ (\lambda + \lambda_T) r \frac{\partial T}{\partial r} \right] + Q_V - \text{div} \vec{q}_p. \quad (1)$$

Здесь  $u$ ,  $v$  – компоненты вектора скорости  $\vec{v}$  по осям  $z$ ,  $r$  соответственно;  $\rho$  – плотность продуктов сгорания;  $c_p$  – изобарная теплоемкость;  $\lambda$ ,  $\lambda_T$  – коэффициенты молекулярной и турбулентной теплопроводности;  $T$  – температура в точке  $\vec{M}$ ;  $Q_V$  – объемная плотность тепловыделения в результате горения топлива;  $\vec{q}_p$  – вектор плотности интегрального по спектру лучистого потока тепла.

Дивергенция лучистых потоков находится путем решения уравнения переноса энергии излучения

$$\sin \theta \left[ \cos \psi \frac{\partial I_\lambda(\vec{M}, \vec{\Omega})}{\partial r} - \frac{\sin \psi}{r} \frac{\partial I_\lambda(\vec{M}, \vec{\Omega})}{\partial \psi} \right] + \cos \theta \frac{\partial I_\lambda(\vec{M}, \vec{\Omega})}{\partial z} + k_\lambda I_\lambda(\vec{M}, \vec{\Omega}) = \frac{k_{p\lambda}}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\psi' \int_0^\pi I_\lambda(\vec{M}, \vec{\Omega}') g(\mu) \sin \theta' d\theta' + k_{n\lambda} I_{b\lambda}(T). \quad (2)$$

Здесь  $\vec{\Omega}$  – направление луча с угловыми координатами  $\theta$  и  $\psi$  (рис.1);  $k_\lambda = k_{n\lambda} + k_{p\lambda}$ ,  $k_{n\lambda}$ ,  $k_{p\lambda}$  – спектральные коэффициенты ослабления, поглощения, рассеяния соответственно;  $I_{b\lambda}(T)$  – функция Планка;  $I_\lambda(\vec{M}, \vec{\Omega})$  – спектральная интенсивность излучения;  $g(\mu)$  – индикатриса рассеяния.

Поле скоростей находится путем решения уравнений движения и неразрывности совместно с уравнением состояния. Состояние дымовых газов рассматривается в приближении идеального газа. Для замыкания уравнений движения используется  $k$ - $\varepsilon$  модель турбулентности. Эмпирические константы  $k$ - $\varepsilon$  модели взяты по рекомендациям работы [2].

Горение рассматривается в рамках модели простой одноступенчатой экзотермической реакции

$$\frac{\partial}{\partial z} (\rho u m_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v m_r) = \frac{\partial}{\partial z} \left( \Gamma_r \frac{\partial m_r}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \Gamma_r \frac{\partial m_r}{\partial r} \right) + S_r, \quad (3)$$

где  $m_r$  – массовая концентрация горючего;  $S_r$  – скорость химической реакции;  $\Gamma_r = \mu / \sigma_r$  – коэффициент переноса;  $\sigma_r$  – число Шмидта.

Уравнению вида (3) удовлетворяет также  $m_{ок}$ . Источниковый член уравнения для окислителя определяется соотношением  $S_{ок} = S_r A$ , где  $A$  – стехиометрическое количество окислителя для сгорания 1 кг горючего. Скорость химической реакции определяется моделью вихревой диссипации.

Уравнения дополняются граничными условиями. Для уравнения энергии, уравнений модели турбулентности, модели горения на входном участке ставится граничное условие 1 рода. На оси потока ( $0z$ ) задается условие симметрии. Для уравнений движения на твердой границе ставятся условия прилипания и непроницаемости. На твердой границе диффузионный поток кинетической энергии турбулентности полагается равным нулю. На жесткой стенке для уравнений модели горения задается условие отсутствия потока. Для уравнения энергии ставится граничное условие 3-рода. Считается, что температура продукта внутри трубы возрастает по линейной зависимости снизу вверх. При этом нижний и верхний пределы температуры задаются исходя из условий работы печи (по значениям температуры продукта на входе и на выходе из печи). На выходе из топки для большинства параметров задается условие нулевого градиента.

Дополним граничными условиями уравнение переноса излучения. Краевым условием на оси симметрии является условие симметрии решения относительно оси  $Oz$ . Граничные условия для интенсивности излучения  $I_\lambda(\vec{M}, \vec{\Omega})$  на тепловоспринимающей поверхности, на футеровке свода и пода имеют вид

$$I_\lambda(\vec{M}, \vec{\Omega}) = \varepsilon I_{b\lambda}(T_w) + \frac{\gamma}{\pi} q_n,$$

при  $\vec{\Omega} \vec{n} < 0$  на границе. Здесь  $\varepsilon$ ,  $\gamma$  – полусферические излучательная и отражательная способности стенок соответственно;  $\vec{n}$  – внешняя нормаль к границе;  $T_w$  – температура поверхности стенки со стороны топки;  $q_n$  – поверхностная плотность теплового излучения в направлении внешней нормали.

Математическая модель задачи более подробно приведена в [1].

Для решения уравнения переноса энергии излучения использован метод дискретных ординат (МДО) ( $S_2$ - приближение). Вопросы практической реализации МДО, а также совместного решения с уравнением энергии подробно рассмотрены в [3]. Интегральный по спектру коэффициент поглощения газообразных продуктов сгорания рассчитывается по модели взвешенной суммы серых газов [4].

Для получения дискретных аналогов уравнений сохранения использован метод контрольных объемов в сочетании с методом конечных разностей.

Для решения задачи радиационно-конвективного теплообмена применен дифференциальный метод, который подробно описан в [3]. Решение задачи также проводится по итерационной схеме. В каждой итерации последовательно решаются газодинамическая и тепловая задачи. При этом поля теплофизических параметров рассчитываются с помощью специально разработанной подпрограммы с использованием известных эмпирических зависимостей. В качестве окислителя используется воздух, в качестве газообразного топлива – природный газ, 95%-98% которого составляет метан. Эффективная степень черноты поверхности нагрева, определенная по описанной в [3] методике, равна 0,65.

Результаты параметрических исследований показывают, что размещение горелок на различных расстояниях от оси топки существенно влияет на аэродинамические характеристики цилиндрических трубчатых печей. При расположении горелок в центре топки зоны обратных течений возникают у устья горелок в области трубного экрана и вблизи выходного сечения в угловой зоне. При удалении горелок от оси печи ближе к трубчатому экрану зона обратных течений возникает и в центре топки. При этом меняются также размеры зон обратных течений. В докладе подробно обсуждаются полученные результаты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Садыков, А.В. Влияние расположения горелок на тепловые характеристики цилиндрических трубчатых печей / А.В.Садыков, И.М.Валеев, Д.Б.Вафин // Известия вузов. Проблемы энергетики. 2011. №11-12. С.46-52.
2. Волков, К.Н. Сравнение низкорейнольдсовых моделей турбулентности с данными прямого численного моделирования течения в канале/К.Н. Волков// Теплофизика и аэромеханика. – 2005. – Т.12, №3. – с. 365–378.
3. Вафин, Д.Б. Дифференциальный метод теплового расчета топков / Д.Б. Вафин. – Казань: РИЦ «Школа», 2008.– 114с.
4. Smith T. F. Evaluation of Coefficients for the Weighted Sum of Gray Gases Model/ T.F. Smith, Z.F. Shen, J.N. Friedman // J. Heat Transfer.- 1982. -№104.- P. 602–608.

*Садыкова Д.А.,*

*Нижекамский химико-технологический институт  
(филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»*

#### **АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ПРИБЛИЖЕННЫХ МЕТОДОВ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ИЗЛУЧЕНИЕМ НА РАСЧЕТНЫЕ ТЕПЛОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ТРУБЧАТЫХ ПЕЧЕЙ**

Распространенными методами решения уравнения переноса энергии излучением (УПЭИ) являются метод сферических гармоник (MSG) и метод дискретных ординат (МДО). С точки зрения практической реализации удобны низшие приближения этих методов. Поэтому важно знать пределы их применимости в тепловых расчетах трубчатых печей.

Для ответа на этот вопрос выполнены расчеты тепловых характеристик трубчатой печи цилиндрического типа с применением разных приближений указанных методов. Упрощенная схема топочной камеры печи представлена на рис. 1. По периметру камеры радиации печи установлен однорядный трубчатый экран. В поду печи расположены восемь горелок диффузионного горения. Такие печи применяются на нефтеперерабатывающих заводах для нагрева сырья.

Наличие осевой симметрии, а также симметричное расположение горелок позволяют рассматривать задачу в двумерной постановке. Трубчатый экран печи заменяется сплошной непрозрачной для излучения поверхностью, а отдельно расположенные горелки заменяются кольцевой щелью, ширина которой рассчитывается из условия равенства площади щели и суммарной площади выходных амбразур 8 горелок.

Двумерная математическая модель задачи содержит стационарные уравнения энергии, движения, неразрывности, модели турбулентности, модели горения, УПЭИ.

Поле температур находится решением уравнения энергии

$$c_p \rho u \frac{\partial T}{\partial z} + c_p \rho v \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ (\lambda + \lambda_T) \frac{\partial T}{\partial z} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ (\lambda + \lambda_T) r \frac{\partial T}{\partial r} \right] + Q_V - \text{div} \bar{q}_p. \quad (1)$$

Здесь  $u, v$  – компоненты вектора скорости  $\bar{v}$  по осям  $z, r$  соответственно;  $\rho$  – плотность продуктов сгорания;  $c_p$  – изобарная теплоемкость;  $\lambda, \lambda_T$  – коэффициенты молекулярной и турбулентной теплопроводности;  $T$  – температура в точке  $\bar{M}$  с координатами  $z, r$ ;  $Q_V$  – объемная плотность тепловыделения в результате горения топлива;  $\bar{q}_p$  – вектор плотности интегрального по спектру лучистого потока тепла. Дивергенция лучистых потоков находится путем решения уравнения переноса энергии излучения

$$\sin \theta \left[ \cos \psi \frac{\partial I_\lambda(\bar{M}, \bar{\Omega})}{\partial r} - \frac{\sin \psi}{r} \frac{\partial I_\lambda(\bar{M}, \bar{\Omega})}{\partial \psi} \right] + \cos \theta \frac{\partial I_\lambda(\bar{M}, \bar{\Omega})}{\partial z} + k_\lambda I_\lambda(\bar{M}, \bar{\Omega}) = \frac{k_{p\lambda}}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\psi' \int_0^\pi I_\lambda(\bar{M}, \bar{\Omega}') g(\mu) \sin \theta' d\theta' + k_{\text{пл}\lambda} I_{b\lambda}(T). \quad (2)$$

Здесь  $\bar{\Omega}$  – направление луча с угловыми координатами  $\theta$  и  $\psi$  (рис.1);  $k_\lambda = k_{\text{пл}\lambda} + k_{p\lambda}$ ,  $k_{\text{пл}\lambda}$ ,  $k_{p\lambda}$  – спектральные коэффициенты ослабления, поглощения, рассеяния соответственно;  $I_{b\lambda}(T)$  – функция Планка;  $I_\lambda(\bar{M}, \bar{\Omega})$  – спектральная интенсивность излучения;  $g(\mu)$  – индикатриса рассеяния.

Дополним граничными условиями уравнение переноса излучения. Краевым условием на оси симметрии является условие симметрии решения относительно оси  $Oz$

$$\frac{\partial I_\lambda(\bar{M}, \bar{\Omega})}{\partial r} = 0 \text{ при } r = 0.$$

Граничные условия для интенсивности излучения  $I_\lambda(\bar{M}, \bar{\Omega})$  на тепловоспринимающей поверхности, на футеровке свода и пода имеют вид

$$I_\lambda(\bar{M}, \bar{\Omega}) = \varepsilon I_{b\lambda}(T_w) + \frac{1}{\pi} q_n,$$

при  $\bar{\Omega} \bar{n} < 0$  на границе. Здесь  $\varepsilon, \gamma$  – полусферические излучательная и отражательная способности стенок соответственно;  $\bar{n}$  – внешняя нормаль к границе;  $T_w$  – температура поверхности стенки со стороны топки;  $q_n$  – поверхностная плотность теплового излучения в направлении внешней нормали:

$$q_n = \int_{\bar{\Omega} \bar{n} > 0} I_\lambda(\bar{M}, \bar{\Omega}') \bar{\Omega}' \bar{n} d\bar{\Omega}'.$$

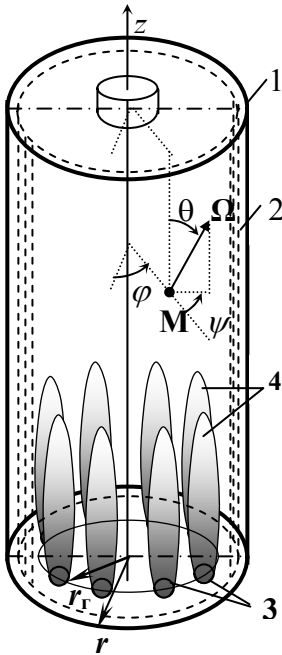


Рис. 1 – упрощенная схема топочной камеры и система координат:  
1-футеровка,  
2-трубчатый экран,  
3-горелки, 4-факел

Поле скоростей находится путем решения уравнений движения и неразрывности совместно с уравнением состояния. Состояние дымовых газов рассматривается в приближении идеального газа. Для замыкания уравнений движения используется  $k$ - $\varepsilon$  модель турбулентности. Горение рассматривается в рамках модели простой одноступенчатой экзотермической реакции. Скорость химической реакции определяется моделью вихревой диссипации.

Уравнения дополняются граничными условиями. Для уравнения энергии, уравнений модели турбулентности, модели горения на входном участке ставится граничное условие 1 рода. На оси потока ( $Oz$ ) задается условие симметрии. Для уравнений движения на твердой границе ставятся условия прилипания и непроницаемости. На твердой границе диффузионный поток кинетической энергии турбулентности полагается равным нулю. На жесткой стенке для уравнений модели горения задается условие отсутствия потока. Для уравнения энергии на жесткой стенке ставятся граничные условия 3 рода. На выходе из топки для большинства параметров задается условие нулевого градиента.

Для решения задачи радиационно-конвективного теплообмена применен дифференциальный метод, который подробно описан в [1]. Решение задачи также проводится по итерационной схеме. В каждой итерации последовательно решаются газодинамическая и тепловая

задачи. При этом учитывается переменность теплофизических свойств продуктов сгорания. При получении дискретных аналогов уравнений сохранения использован метод контрольных объемов в сочетании с методом конечных разностей.

При использовании МДО УПЭИ заменяется системой дифференциальных уравнений относительно интенсивности излучения  $I_m^k$  вдоль ограниченного количества выделенных направлений  $S_m$  ( $m=1, N_0$ ). Эти направления задаются набором угловых координат  $(\mu_m, \xi_m; m=1, N_0)$ , равных величине проекции единичного вектора направления  $S_m$  на оси координат. В зависимости от их количества различают  $S_2$  –приближение ( $N_0=4$ ),  $S_4$  – приближение ( $N_0 = 12$ ), и другие [2]. Вместо УПЭИ получается система дифференциальных уравнений относительно интенсивности излучения  $I_m^k$  в  $k$ -ом спектральном диапазоне вдоль каждого из этих направлений  $S_m$ .

В МСГ решение УПЭИ ищется в виде разложения спектральной интенсивности излучения в ряд по сферическим функциям [2]. В  $P_1$  – приближении ограничиваются двумя членами разложения. Из системы трех дифференциальных уравнений  $P_1$ -приближения МСГ для первых трех моментов сферических функций можно получить уравнение диффузионного типа для нулевого момента  $\varphi_{00}$ :

$$\frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial \varphi_{00}}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r D \frac{\partial \varphi_{00}}{\partial r} \right) - k_{\text{пл}} \varphi_{00} = -k_{\text{пл}} I_{\text{бл}}(T),$$

где  $D = 1/(3(k_\lambda - g_1 k_{\text{пл}}))$  – коэффициент радиационной диффузии;  $g_1$  – первый коэффициент разложения индикатрисы рассеяния по полиномам Лежандра. Это уравнение решается методом конечных разностей.

Вопросы практической реализации МДО,  $P_1$  – приближения МСГ, а также совместного решения с уравнением энергии подробно рассмотрены в [1].

В топочной камере в основном излучают и поглощают лучистую энергию  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и частицы сажи. Для вычисления интегрального по спектру коэффициента поглощения газообразных продуктов сгорания использована модель взвешенной суммы серых газов [3]. Эффективная степень черноты поверхности нагрева, определенная по описанной в [1] методике, равна 0,65. В качестве окислителя используется воздух, а в качестве топлива – природный газ, 98% которого составляет метан. Массовый расход горючей смеси равен 4,797 кг/с. Исходя из расхода топлива на камеру радиации, коэффициента избытка воздуха и других исходных данных, по нормативной методике выполнен расчет ряда интегральных параметров, которые в дальнейшем использованы в качестве исходных.

Расчеты проведены с использованием  $S_2$ ,  $S_4$  –приближений МДО, а также  $P_1$  – приближения МСГ. На рис. 2 приведены распределения плотностей лучистых тепловых потоков  $q_p$  к поверхности нагрева, полученные с помощью МСГ и МДО ( $S_2$ ,  $S_4$  –приближения). Определенные отличия значений  $q_p$  наблюдаются только на начальном участке в области факела. Выше координаты  $z = 2,6$  м распределения  $q_p$ , полученные в разных приближениях, мало отличаются друг от друга.

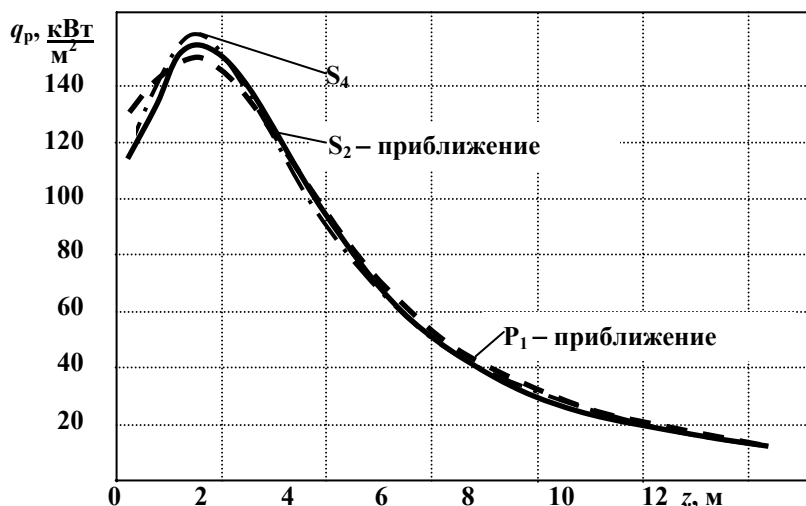


Рис. 2 - Распределения поверхностных плотностей лучистых тепловых потоков вдоль трубчатого экрана, полученные в разных приближениях

Распределения температур дымовых газов на оси топки, полученные в разных приближениях, почти одинаковые (рис.3). При этом  $S_2$  – приближение дает чуть завышенные значения по сравнению

с  $S_4$  – приближением. Распределения температур на поверхности нагрева практически совпадают (рис.4). Незначительные отличия имеются на участке  $z = 1 - 3$  м, где  $S_4$  – приближение дает чуть завышенные значения.

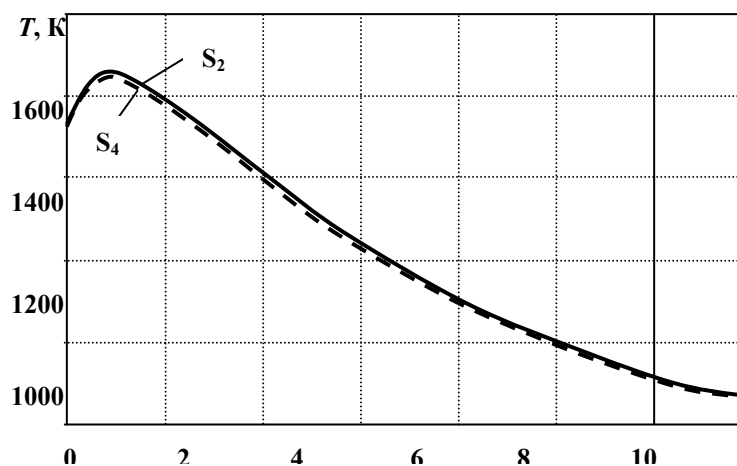


Рис. 3 - Распределения температур дымовых газов на оси топки

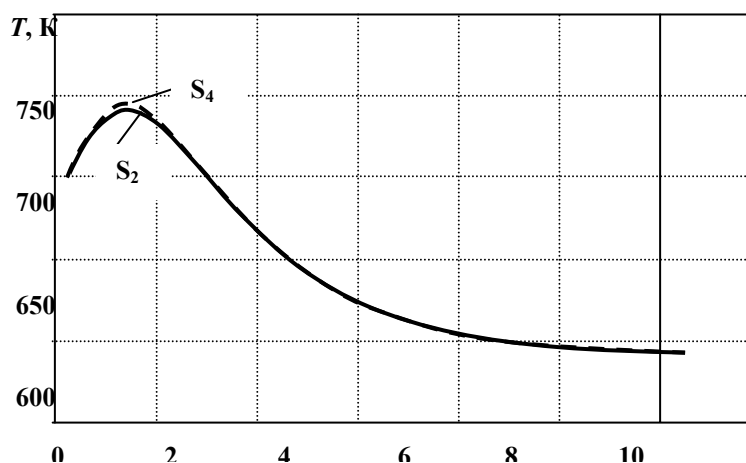


Рис. 4 - Изменение температуры поверхности нагрева по высоте топки

Таким образом, результаты вычисления лучистых тепловых потоков и поля температуры с использованием  $P_1$  – приближения МСГ и  $S_2$  – приближения МДО не сильно отличаются от аналогических значений, полученных в  $S_4$  – приближении. Низшие приближения рассмотренных методов можно использовать при расчетах сложного теплообмена в цилиндрических топках.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вафин, Д.Б. Дифференциальный метод теплового расчета топок / Д.Б. Вафин. – Казань: РИЦ «Школа», 2008. – 114с.
2. Марчук, Г.И. Численные методы в теории переноса нейтронов / Г.И. Марчук, В.И. Лебедев. – М.: Атомиздат, 1981. – 456с.
3. Smith T. F. Evaluation of Coefficients for the Weighted Sum of Gray Gases Model/ T.F. Smith, Z.F. Shen, J.N. Friedman // J. Heat Transfer.- 1982. -№104.- P. 602–608.



## **МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ КЛАСТЕРОВ И НАНОЧАСТИЦ**

Одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений фундаментальной физики является исследование кластеров и наночастиц. Благодаря дискретной структуре энергетических уровней и большой величине отношения поверхности к объёму кластеры и наночастицы характеризуются особыми свойствами, которые отличны как от свойств отдельных составляющих их частиц, так и от свойств объёмного вещества. В столь малых системах важную роль играют квантовые, структурные, а также размерные и поверхностные эффекты. Большой интерес к исследованию кластеров и наночастиц обусловлен именно их уникальными свойствами, размерными эффектами, а также их применением в нанотехнологии для изготовления миниатюрных быстродействующих электронных устройств и систем с большой памятью, нанесения тонких плёнок, получения новых материалов и обработки поверхности катализаторов и некоторых реакторов химического и фармацевтического производства. Металлические и композитные кластеры и наночастицы вызывают возрастающий интерес также в связи с возможностью их использования в качестве новых высокотемпературных сверхпроводников. Применение кластеров и наночастиц для указанных целей предполагает знание их физических, химических и термодинамических свойств.

Температура кластеров и наночастиц – это важный физический параметр, от которого зависят многие свойства указанных частиц и характер процессов с их участием. В то же время определение температуры свободных кластеров и наночастиц в молекулярных пучках – довольно сложная проблема, поскольку температура небольших частиц зависит от их размера. В докладе представлен обзор разработанных недавно кинетических методов измерения температуры кластеров и наночастиц в молекулярных пучках. Дано определение температуры указанных частиц, показано её влияние на свойства частиц и процессы с их участием. Выполнен анализ особенностей температуры кластеров и наночастиц в области фазового перехода. Кратко описаны ранние методы определения температуры больших кластеров. Показано, что новые кинетические методы более универсальны по сравнению с другими методами и применимы для определения температуры кластеров и наночастиц практически любого размера и состава. Кратко обсуждаются перспективы развития и применения указанных методов.

Ранние методы определения температуры кластеров и наночастиц (метод дифракции электронов, оптический и термодинамический методы) позволяют с довольно хорошей точностью определять температуру больших ( $N \geq 10^3$ ) кластеров. Разработанные недавно кинетические методы измерения температуры свободных кластеров и наночастиц в молекулярных пучках позволяют, в принципе, определять температуру кластеров и нано- частиц практически любого размера и состава. Метод определения температуры кластеров натрия в пучке, основанного на измерении отдачи (вылета из пучка) дочерних фрагментов, образующихся при диссоциации кластеров, является то, что он позволяет измерять температуру кластеров определённого размера. Вместе с тем, возможности этого метода во многих случаях ограничены. Метод определения температуры молекулярных вандер-ваальсовых кластеров  $(CF_3I)_N$ , основанный на измерении кинетической энергии (скорости) фрагментов диссоциации молекул  $CF_3I$ , в принципе, обладает широкими возможностями. Преимущество зондового метода состоит в том, что он является неразрушающим и позволяет определять температуру невозбуждённых кластеров и наночастиц в пучке.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ ОТХОДА ПРОЦЕССА ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ПРОПИЛЕНА СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ CO<sub>2</sub>**

На современном этапе развития проблема утилизации отходов актуальна для любого химического производства. Основным направлением утилизации инертных и малоопасных промышленных отходов продолжает оставаться их захоронение на полигонах.

Для токсичных отходов, не нашедших применение в производстве, существует множество методов перевода их в безопасное состояние с последующим их захоронением. Основными направлениями удаления токсичных промышленных отходов являются их термическое обезвреживание или физико-химическая нейтрализация.

Одним из отходов, подвергающихся методу термического обезвреживания, является отход процесса совместного получения стирола и окиси пропилена гидропероксидным методом, реализованном на ОАО «Нижекамскнефтехим». Этот отход представляет собой раствор солей и не расслоившихся углеводородов в виде непрозрачной эмульсии бурого цвета, с резким запахом ароматических углеводородов, рН = 11. Основными компонентами отхода являются: этилбензол, ацетофенон (АЦФ), фенол, метилфенилкарбинол (МФК), пропиленгликоль, в незначительных количествах содержится стирол, так же в данном отходе содержится молибден в виде, преимущественно, молибдата натрия (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>).

Для решения задачи извлечения молибдена и углеводородов, являющихся сырьем для нефтехимического производства, в настоящей работе рассматриваются возможности, так называемых, сверхкритических флюидных технологий

В рамках проведения работы по разработке процесса утилизации отхода была сконструирована экспериментальная установка для экстракции сверхкритическим диоксидом углерода, которая защищена патентом РФ на полезную модель [1].

Установка (рис. 1) смонтирована на базе жидкостного плунжерного насоса 3. Жидкофазное состояние экстрагента подаваемого в насос 3 и перекачиваемого им, обеспечивается прокачкой хладоносителя ( $t = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) через низкотемпературный теплообменник 2 (емкость объемом 25 мл.) и рубашку охлаждения цилиндров насоса 3. Для подачи соразтворителя (с целью модифицирования СК CO<sub>2</sub>) в схему включен шприцевой насос 10 и емкость для соразтворителя 11.

Расход задается на панелях управления насосов с точностью 0.01 мл/мин, давление системы контролируется двумя манометрами (на выходе из насоса и непосредственно в ячейке).

Экстракционная ячейка 4 помещена в термостатируемую ванну 9. Точность поддержания температуры составляет  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ . Сборник экстракта 6 снабжен дросселирующим устройством 5, позволяющим сбрасывать давление сверхкритического раствора до атмосферного значения. Расход газа после сборника экстракта измеряется газовым расходомером 7.

Для исследования растворимости стирола использована ячейка объемом 370 мл. в остальных случаях применена ячейка с рабочим объемом 120 мл.

Определение растворимости проводилось динамическим методом [2]. Перед подачей растворителя ячейка, заполненная исследуемым веществом и герметизированная, термостатировалась в течение 20 минут. Подаваемый в экстракционную ячейку растворитель предварительно нагревался в змеевике для минимизации температурных градиентов.

Результаты измерения растворимости компонентов водного стока (отхода) представлены на рис. 2-4. Описание растворимости производилось с использованием уравнения Пенга-Робинсона и трех подгоночных параметров.

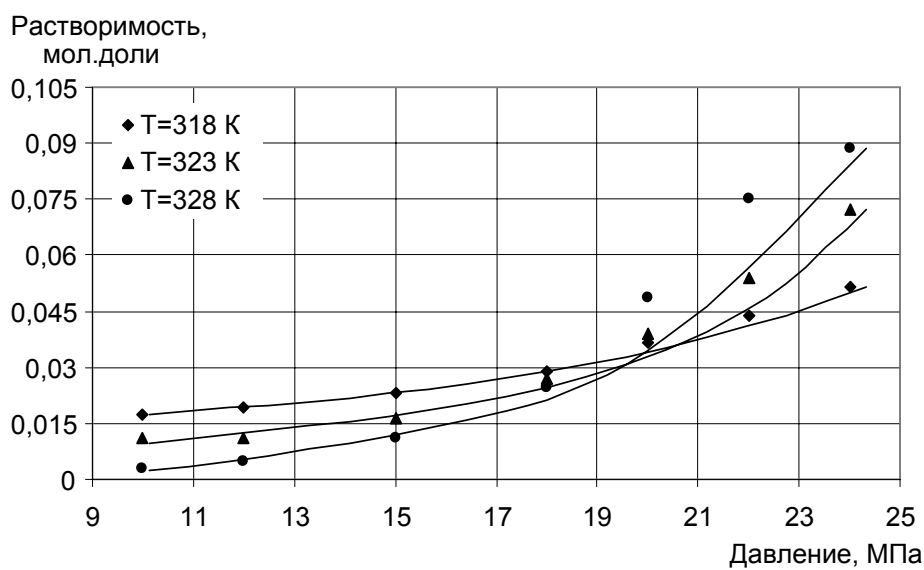
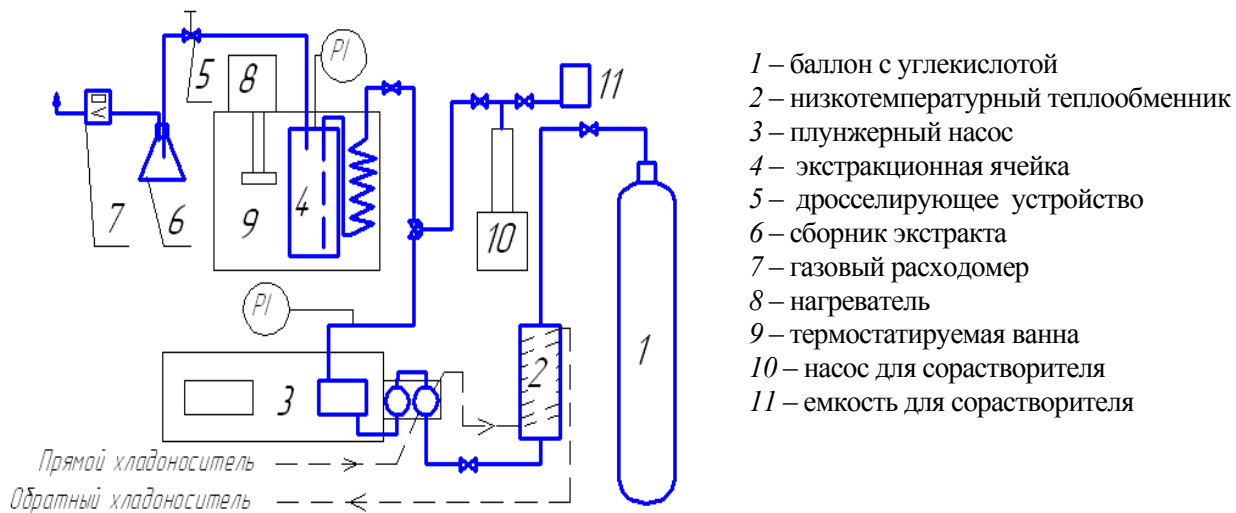


Рис. 2 Растворимость метилфенилкарбинола в СК CO<sub>2</sub> по результатам экспериментальных исследований и описания

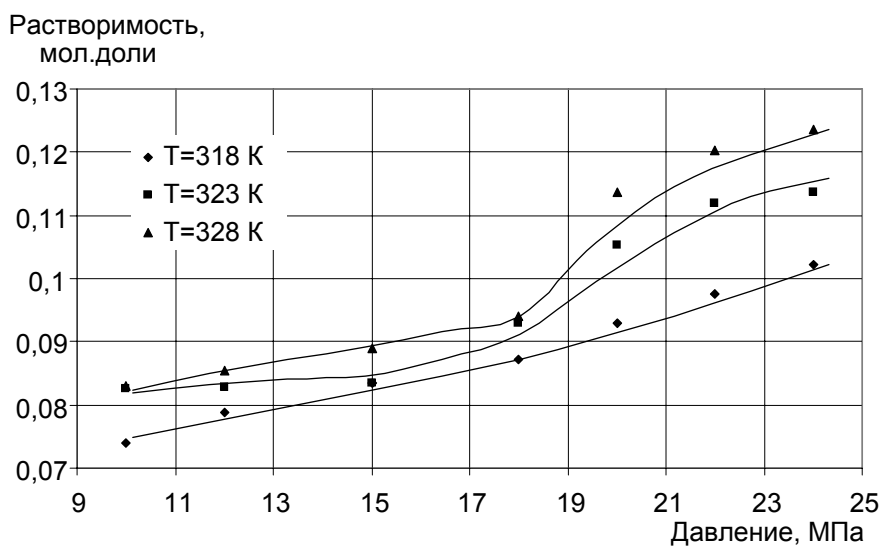


Рис. 3 Растворимость ацетофенона в СК CO<sub>2</sub> по результатам экспериментального исследования и описания

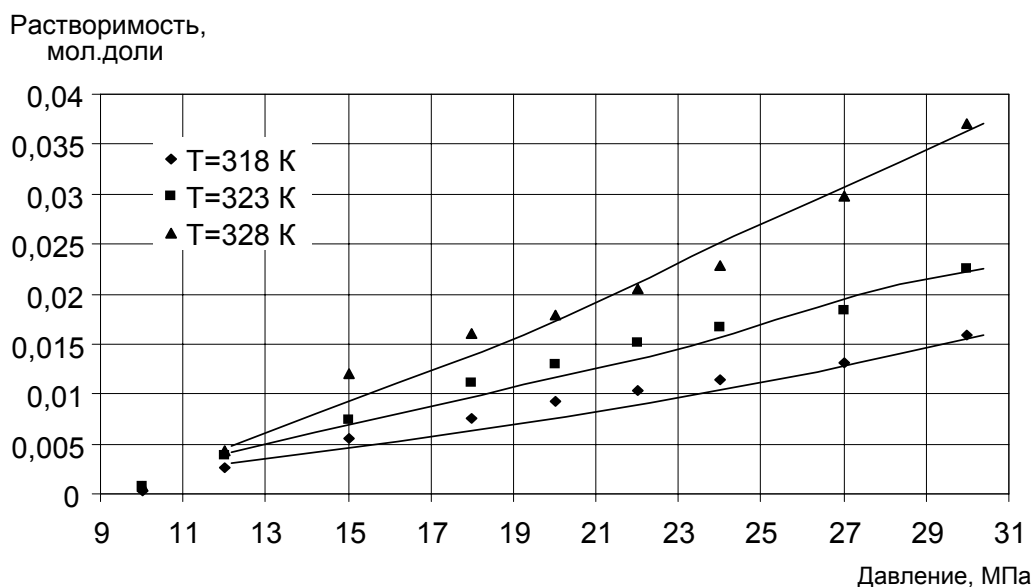


Рис. 4 Растворимость пропиленгликоля в СК CO<sub>2</sub> по результатам экспериментального исследования и описания

По описанной в работе [3] методике произведены расчеты и сравнение полученных результатов с экспериментальными данными. В таблице 1 представлены подгоночные параметры ( $\sigma_{i,j}$ ,  $\beta_{i,j}$ ,  $\gamma_{i,j}$ ) и среднеквадратичная погрешность ( $\Delta$ ) при различных температурах, полученные авторами настоящей работы.

Таблица 1

Результаты численных экспериментов

Исследуемый компонент	Температура эксперимента	$\sigma_{i,j}$	$\beta_{i,j}$	$\gamma_{i,j}$	$\Delta$
Метилфенилкарбинол	$T = 318$ К	0,2425	0,6407	$4,81 \cdot 10^{-6}$	0,02779
Метилфенилкарбинол	$T = 323$ К	0,4716	1,2025	0,0000	0,11019
Метилфенилкарбинол	$T = 328$ К	0,7836	1,0688	0,0000	0,1608
Ацетофенон	$T = 318$ К	1,7499	1,1878	1,3761	0,00852
Ацетофенон	$T = 323$ К	1,8438	1,2539	1,6210	0,01289
Ацетофенон	$T = 328$ К	1,6392	1,2528	1,6366	0,01041
Пропиленгликоль	$T = 318$ К	0,8409	0,1876	0,0000	0,11759
Пропиленгликоль	$T = 323$ К	1,2734	$6,2035 \cdot 10^{-5}$	0,0449	0,07595
Пропиленгликоль	$T = 328$ К	1,2505	0,4184	0,0000	0,10251
Этилбензол	$T = 318$ К	0,8994	1,1849	0,0000	0,07459
Этилбензол	$T = 318$ К [4]	0,5085	1,9452	0,000	0,07295
Этилбензол	$T = 328$ К	0,4556	0,8528	0,0000	0,07208
Этилбензол	$T = 328$ К [4]	0,4556	0,8528	0,000	0,07208
Этилбензол	$T = 333$ К	0,2629	0,9641	1,1639	0,01960

На рис. 5 представлены данные по растворимости этилбензола в СК CO<sub>2</sub>, полученные авторами настоящей работы, а так же данные по растворимости, полученные на основе результатов исследования равновесия «жидкость-пар» для системы «этилбензол-CO<sub>2</sub>», представленных в [4]. Наблюдается удовлетворительное согласие.

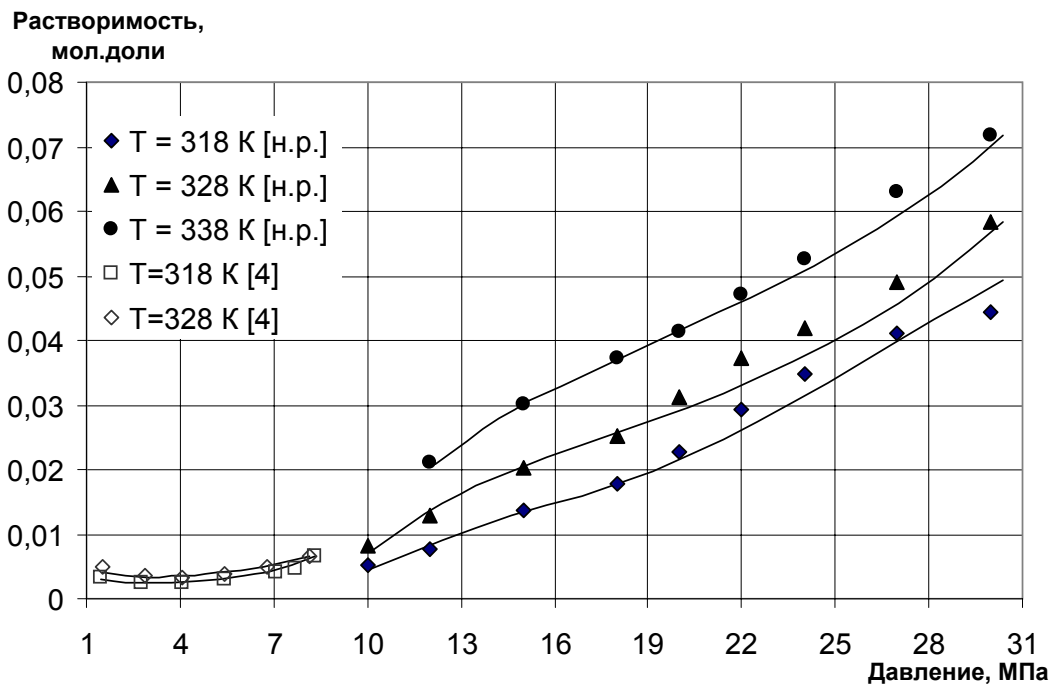


Рис. 5 Растворимость этилбензола в СК CO<sub>2</sub> по результатам экспериментального исследования и описания

Увеличения растворимости пропиленгликоля и иных компонентов водного стока можно достичь модифицированием диоксида углерода соответствующими соразтворителями. На рис. 6 представлены результаты исследования растворимости пропиленгликоля в модифицированном СК-CO<sub>2</sub>.

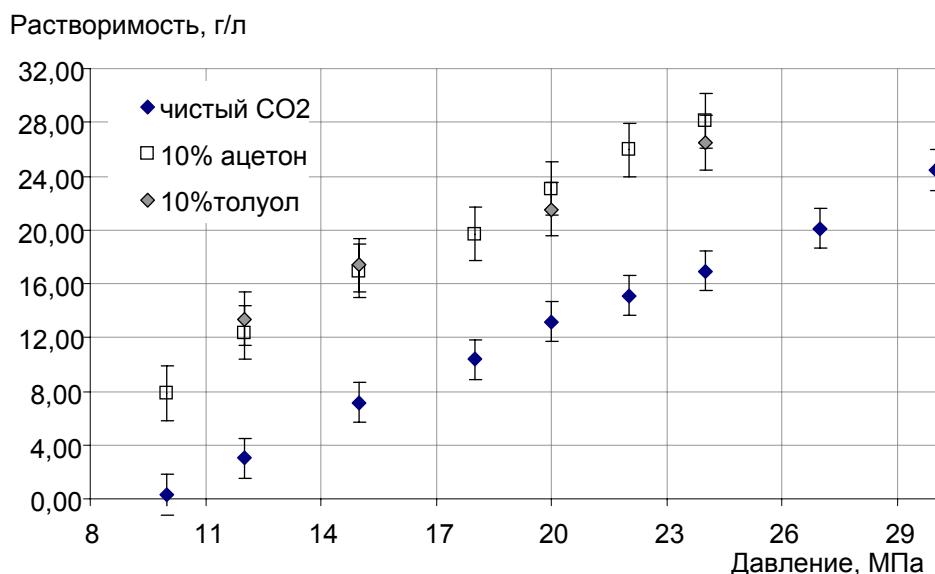


Рис. 6. Растворимость пропиленгликоля в чистом и модифицированном ацетоном и толуолом СК-CO<sub>2</sub> при T=318 К

Результаты проведенного исследования позволяют сделать вывод о возможности успешного извлечения таких компонентов стока, как этилбензол, метилфенилкарбинол, фенол и ацетофенон. В то же самое время задача выделения молибдена экстракционным методом является проблематичной ввиду относительно низкой растворимости металлоорганического комплекса на его основе в СК-CO<sub>2</sub>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сагдеев А.А., Каюмов Р.А., Гумеров Ф.М., и др. Установка для исследования растворимости веществ с использованием сверхкритических флюидов // Патент на полезную модель РФ №99340 опубл. 20.11.2010

2. Газизов Р.А. Практикум по основам сверхкритических флюидных технологий / Газизов Р.А. и [др.] - Казань. : ООО "Инновационно-издательский дом "Бутлеровское наследие", 2010. - 452 с.
3. Тухватова А.Т. Уравнение Пенга-Робинсона при описании растворимости стирола в сверхкритическом диоксиде углерода. / А.Т. Тухватова, А.А. Сагдеев, Н.Н. Саримов, Ф.М. Гумеров // Вестник КГТУ г.Казань – 2009 г.
4. Chung-Sung Tan, Shyuh-Jyh Yarn, Jea-Hua Hau. Vapor-Liquid Equilibria for the System Carbon Dioxide-Etylденzene and Carbon Dioxide-Styrene// J. Chem. Eng. Data 1991, 36, 23-25

**Созыкин К.Ю.,**

*Нижнекамский химико-технологический институт*

*(филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»*

## **ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕРЕОИЗОБРАЖЕНИЙ**

Можно сказать, что люди воспринимают мир пространственно в трёх измерениях – поскольку глаза фиксируются на одном и том же объекте под чуть разными углами. Затем мозг обрабатывает изображение на основе расстояния между глазами и формирует полную трехмерную картинку, комбинируя два изображения от правого и левого глаз. На практике это означает, что человеческий мозг можно обмануть, искусственно подсунав ему две картинки: одну для правого глаза и одну для левого – такой подход также называют разделением изображений. Если качество искусственного зрения будет приемлемым, то мозг сам сконструирует трёхмерную картинку.

В докладе рассматривается история развития способов получения стереоизображений, различные методы и устройства, применяемые для этих целей, современное состояние применения стереоизображений в различных областях человеческой деятельности и перспективы развития новых методов и устройств. Для создания и просмотра стереоизображения используются различные устройства и методы:

- Метод параллельного взгляда позволяет посмотреть полноцветную стереокартинку без наличия какого-либо оборудования, стереоэффект достигается за счет сведения глаз дальше плоскости изображения.
- Метод перекрёстного взгляда аналогичен предыдущему, но глаза сводятся перед изображением ("на переносице").
- Метод зеркального разделения изображений позволяет обойтись без напряжения взгляда, применяя зеркало для разделения полей обзора. Стереокартинка для данного метода также, как и для предыдущего, представляет собой левый и правый кадры, только один из них зеркально перевернут. Зеркало ставится перпендикулярно лицу, вплотную к переносице, и перпендикулярно же картинке, в место разделения левого и правого кадра.
- Анаглиф-очки — разноцветные очки, вместо линз у которых вставлены светофильтры цветов СМУ. Дешёвый, но достаточно эффективный метод, физически он не обеспечивает правильную передачу цветного стереоизображения, однако нервная система довольно хорошо интерпретирует его.
- Затворные стереоочки. На экран проецируется то картинка для левого глаза, то для правого. Соответственно, очки открывают обзор то левому глазу, то правому. Применяются в 3D-кино формата XpanD. ЖК-монитор годится не каждый — истинная частота обновления у большинства из них не превышает 30..75 Гц (имеется в виду фактическое время перестроения ЖК-цепочек, а не частота развёртки).
- Поляризованные стереоочки – требуют прецизионного спецоборудования, вдобавок киноэкран должен быть алюминированным, чтобы не было деполяризации света. Обычно применяются в стереокинотеатрах.
- Стереоочки с многополосными фильтрами – обеспечивают стереоэффект за счёт того, что линзы пропускают лишь узкие полосы красного, зелёного и синего.
- Стереоскоп – оптический прибор с двумя окулярами; обычно используется для просмотра стереослайдов.
- Стереодисплей – оптический инструмент, с помощью которого два плоскостных изображения комбинируются таким образом, что наблюдатель получает впечатление рельефного предмета.
- Виртуальный шлем (VR HMD) – шлем, который показывает для каждого глаза отдельные изображения. В результате чего получается стереоэффект.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Несмотря на успехи последних лет, в целом российская нефтехимия производит продукцию максимум шестого передела (шины). Мировые гиганты, закупая в нашей стране полимеры четвертого передела, производят из них товары вплоть до 13-го передела (фармацевтика). В результате с тонны сырья отечественные компании зарабатывают \$100-150, тогда как, например, BASF - более \$900. Российская химия, таким образом, остро нуждается не столько в инвестициях (хотя и в них тоже), сколько в умении конвертировать инновации в коммерческую эффективность. До последнего времени благоприятная рыночная ситуация простила отсутствие у компаний собственной науки, поскольку часть технологий продается. Пока в России нефтехимический рынок быстро растет, а потребление полимеров еще не настолько сложно и требовательно с точки зрения качества как на западе, можно было выживать за счет «чужих» разработок или же создавая СП с владельцами технологий.

Одним из перспективных направлений научных разработок становятся нанотехнологии. Компаниям необходимо оценить потенциал использования новых технологий в нефтехимических процессах, аккуратно подходу к анализу модного нынче направления знаний. В ведущих зарубежных нефтехимических компаниях уже давно существуют нанотехнологические отделы, дающие реальную коммерческую отдачу – немедленную или стратегическую. Особо преуспели компании «Degussa» (пигментные сажи) и «Bayer» (моносферные ионообменные смолы).

Изначально исследовательская работа должна ориентироваться на практические задачи по снижению себестоимости, расширению ассортимента и улучшению качества производимых предприятиями продуктов, а также созданию в перспективе новых продуктов. Научные исследования предположительно могут быть использованы в нескольких практических областях. В сотрудничестве с ведущими научно исследовательскими центрами возможна разработка высокоэффективных катализаторов, которые позволят производить новые улучшенные марки полимеров. Одним из перспективных направлений может стать создание новых композиционных материалов с заданными свойствами в производстве высокопрочной полимерной пленки, электропроводных полимерных полуфабрикатов и изделий средств защиты.

Для шинного производства важным направлением является создание кластерных и нановолокнистых углеродных наполнителей для резины, что позволит значительно увеличить износостойкость автомобильных шин и других резиנותехнических изделий.

Прогресс в развитии нанотехнологий даст импульс развития практически всех отраслей экономики, промышленности на ближайшие десятилетия. В настоящее время стартовые позиции России и других стран Запада примерно равны. Несмотря на трудности последних десятилетий у страны сохранился мощный междисциплинарный потенциал и исследовательско-технологическая база. Продуктивная деятельность в области нанотехнологий требует интеграции усилий в рамках российского и международного сообщества. Создана профильная госкорпорация «Роснано», которая делает первые шаги для объединения усилий науки и промышленности.

Существуют надежды, что активная роль государства в этом процессе позволит определить «точки роста» для технологического скачка перерабатывающих отраслей промышленности, в том числе, нефтехимии, пока отстающих в своем развитии от зарубежных конкурентов.

## **СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ В НЕФТЕХИМИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ**

Молекулярная спектроскопия – составная часть физики, имеющая фундаментальную научную задачу исследования и интерпретации спектров простых и сложных молекул, находит себе практическое применение во многих отраслях материального производства, в том числе и в нефтехимическом производстве.

В докладе описывается краткая история становления и развития молекулярной спектроскопии как плодотворного метода изучения строения молекул и межмолекулярных взаимодействий

посредством получения и анализа спектров излучения и поглощения газов и жидкостей, а также современные методы спектрального анализа.

В нефтяной и газовой промышленности, имеющей дело с углеводородным сырьем и продуктами, изготовленными из него, актуальными являются постановка и решение фундаментальных задач естествознания о природе химической связи, образовании молекул из атомов, строение и свойства самих молекул. Электронные переходы в органических соединениях, находящихся применение в нефтехимическом производстве, в настоящее время классифицируют в зависимости от типа химической связи, обусловливаемой характером связывающих орбиталей: 1. У насыщенных соединений с  $\sigma$ -связью переходы электронов типа  $\sigma$  (простая орбиталь) –  $\sigma$  (разрыхляющая орбиталь) сопровождаются поглощением квантов соответствующих высокой энергии в дальней ультрафиолетовой области спектра и фиксируются с помощью вакуумных спектрофотометров. 2. У ароматических соединений с сопряженными  $\pi$ -связями осуществляются электронные переходы типа  $\pi$  (двойная орбиталь) –  $\pi$  (разрыхляющая орбиталь) сопровождаются поглощением квантов средней энергии в окрестностях границы между ближней и дальней ультрафиолетовой областями спектра и регистрируются спектрофотометром. 3. У органических соединений с гетероатомами (Cl, N, S, O и др.) переходы электронов типа  $n$  (несвязывающая орбиталь) –  $\pi$  (разрыхляющая орбиталь) сопровождаются поглощением квантов малой энергии в ближней ультрафиолетовой области и выделяются с помощью серийных спектрофотометров.

Молекулярный анализ по спектрам комбинационного рассеяния света в веществе, применяемый для качественного и количественного определения состава и структуры сложных органических смесей, являющихся сырьем или продуктом нефтехимической промышленности, имеет следующие особенности: 1. Наличие простой зависимости между интенсивностями спектральных линий и концентрацией вещества для широкого класса химических соединений выделяет преимущество метода комбинационного рассеяния света перед другими методами молекулярного спектрального анализа жидкостей и газов. 2. Необходимость осуществления специальной очистки пробы для спектрального анализа от механических и люминесцентных примесей для четкого распознавания линий комбинационного рассеяния света в молекулах смесей углеводородов. 3. Перекрытие интенсивных спектральных линий одних классов углеводородов (ароматические углеводороды и шестичленные нафтенy) со слабыми спектральными линиями других классов углеводородов (парафины и пятичленные нафтенy) в сравнительно узком спектральном интервале с протяженностью не более 300 ангстрем.

Обучение методов спектрального анализа вещества в высших учебных заведениях способствуют повышению уровня методологической, творческой, теоретической, методической и практической подготовки будущих исследователей природы и создателей новых промышленных технологий.

*Хакимова Л.Э.,*

*Нижекамский химико-технологический институт  
(филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»*

## **СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА РОССИИ**

Нефтехимическая и химическая промышленность России в период 1990-1998 гг. пережила глубокий спад. Существенно снизилось производство конечной нефтехимической промышленности, прежде всего пластмасс, химических волокон, каучуков, шин, лакокрасочной продукции, синтетических моющих средств. Это, в свою очередь, вызвало спад производства полупродуктов и базовых нефтехимикатов. За этот период ухудшилась ценовая и качественная характеристики нефтехимической продукции. Возросла степень износа, она приблизилась к критическому уровню. Углубилось отставание от уровня объемов производства и, особенно, показателей среднелюдского потребления в развитых странах. После дефолта в августе 1998 г. и девальвации рубля конкурентоспособность российской нефтехимической продукции возросла, и начался рост производства.

В России можно выделить несколько промышленных комплексов нефтехимического профиля, в которых действуют установки, производящие и потребляющие базовые нефтехимикаты. Они связаны сетью продуктопроводов, имеют подземные и наземные хранилища продукции, терминалы по приему сырья и полупродуктов и отправки готовых нефтехимикатов. Среди наиболее крупных можно назвать Урало-Поволжский нефтехимический комплекс (установки по производству базовых нефтепродуктов в Нижнекамске, Уфе, Казани, Салавате, этилен-,



пропилен-, бензолпотребляющие производства, каучуковые заводы в Казани, Нижнекамске, Салавате, Уфе, Стерлитамаке). Мощности потребляющих производств и установок по выпуску базовых нефтехимикатов в этом комплексе загружены достаточно хорошо (на 70-80%), недостатка в обеспечении углеводородным сырьем здесь не ощущается. Вторым по значимости является Нижегородско-Дзержинский промышленный узел НПЗ, включающий в свой состав этиленовую установку в г. Кстово (компания "Норси"), которая обеспечивает этиленом, пропиленом и бензолом предприятия г. Дзержинска. Третьим по значимости можно считать Саяно-Ангарский промышленный узел (Ангарская нефтехимическая компания). Производимые здесь базовые нефтехимикаты частично используются на месте для получения полиэтилена, стирола, частично направляются по этиленопроводу на предприятия в г. Усолье-Сибирское и Саянск (производство винилхлорида и поливинилхлорида).

**ОАО "Нижнекамский нефтехимический комбинат"** - в настоящее время на 40% находится в государственной собственности. Постановление о строительстве этого комбината было принято в далеком 1956 г.; в 1960 г. был выполнен и одобрен проект и началось строительство; 31 июля 1967 г. была введена в строй центральная газофракционирующая установка (ЦГФУ) (1 блок - мощность 750 тыс. т/год). Этот день считается днем рождения предприятия. В 1970 г. были введены: комплекс по производству изопрена-мономера (62 тыс. т/год), полиизопренового каучука (60 тыс. т/год). В 1971 г. вошел в строй второй блок ЦГФУ мощностью 750 тыс. т/год. В 1973 г. начали функционировать установки по производству бутилкаучука (35), бутадиена по схеме двухстадийного дегидрирования (90), наращены мощности по выпуску изопрена (30) и полиизопренового каучука (60 тыс. т/год). В 1974 г. вошла в строй установка по производству бутадиена одностадийным дегидрированием н-бутана. В 1975 г. были увеличены мощности по производству изопрена (10) и полиизопренового каучука (30 тыс. т/год). В 1976 г. была пущена крупнейшая в бывш. СССР этиленовая установка мощностью 450 тыс. т/год. В ОАО «НКНХК» осуществляется полный цикл переработки углеводородного сырья в нефтехимические и химические продукты. В настоящее время ассортимент товарной продукции комплекса включает 100 наименований. Производственный комплекс ОАО "Нижнекамскнефтехим" включает в свой состав 10 заводов основного производства (ЦГФУ, ЭП-450, производства мономеров и синтетических каучуков, этиленбензола и стирола, этиленоксида, пропиленоксида и производных, простых полиэфиров, тетрамеров пропилена, альфа-олефинов, МТБЭ и автомобильных бензинов). В состав комплекса входят также пятнадцать цехов общего назначения, пять центров (научно-технический, проектный и др.). Общая численность работающих - 20 тыс. чел.

Производственную основу ОАО "Нижнекамскнефтехим" составляют крупнотоннажные установки, значительная часть которых базируется на использовании закупленного по импорту оборудования и зарубежных технологий. По таким продуктам, как линейные альфа-олефины, пропиленоксид, простые полиэфиры, стирол, моноэтиленгликоль, этиленоксид, а также бутиловому, изопреновому и этилен-пропилен-диеновым каучукам, ОАО "Нижнекамскнефтехим" является единственным или доминирующим производителем на постсоветском пространстве.

В кооперации с «НКХК» работает шинный завод. В настоящее время в Нижнекамске строится крупный комплекс предприятий по переработке нефти.

ОАО "Нижнекамскнефтехим" связано этиленопроводом с Казанским заводом органического синтеза - крупнейшим производителем полиэтилена в России. ОАО "Казаньоргсинтез" включает в свой состав несколько этиленовых установок суммарной мощностью 390 тыс. т/год, а также производства полиэтилена низкой плотности (179) и полиэтилена высокой плотности (200 тыс. т/год). На "Казаньоргсинтезе" выпускаются также фенол и ацетон, этиленгликоли, полигликоли, этаноламины, побочные продукты этиленовой установки и производство фенола и ацетона. По итогам 2000 г. Казанский завод оргсинтеза занял 61-е место среди крупнейших российских компаний. ОАО "Нижнекамскнефтехим", ОАО "Казаньоргсинтез" и ряд других предприятий (ОАО "Севилен", г. Казань, Нижнекамский шинный завод) образуют мощный нефтехимический центр Республики Татарстан.

Не менее крупный центр нефтехимической промышленности создан в Республике Башкортостан. Это уже упоминавшиеся в данном разделе Уфимский завод синтетического спирта, Салаватский нефтехимический комплекс, а также предприятия "Уфанефтехим", ОАО "Каустик" и ОАО "Каучук" (г. Стерлитамак), выпускающие соответственно бензол, пластмассы винилового ряда, синтетические каучуки. К ним должен присоединиться полиэфирный комплекс в Благовещенске (близ Уфы), где уже давно на складе лежит импортное оборудование по производству терефталевой кислоты и полиэфирных волокон. Башкирский нефтехимический центр снабжается сырьем с нефтеперерабатывающих заводов Уфы и Салавата. Контрольный

пакет акций нефтехимических предприятий башкирской нефтехимии находится в руках государства.

Опыт развития нефтяного (и не только нефтяного) бизнеса в России наглядно демонстрирует, что российские нефтяные и химические компании в своем развитии подчиняются общемировым тенденциям. Какой путь выбрать российской нефтехимической промышленности на перспективу? Прежде всего следует считать нефтехимическую промышленность приоритетным направлением развития на средне- и долгосрочную перспективу. У нефтехимических рынков России, стран СНГ и Восточной Европы существует значительный потенциал роста. Растут отрасли - основные потребители нефтехимикатов (автомобилестроение, строительство, производство товаров народного потребления и др.). Неплохие возможности существуют для экспорта нефтехимикатов как на Запад, в европейские страны, так и на Восток, особенно в Китай.

*Хизабутдинов Р.И.,  
Нижекамский химико-технологический институт  
(филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»*

### **ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МОНИТОРЫ В СИСТЕМЕ АСУТП**

В последнее время в приборах, предназначенных для автоматического управления технологическими процессами нефтехимического производства, начинают использовать мониторы на жидкокристаллической основе (ЖК-мониторы). В докладе описываются физические принципы работы ЖК-мониторов.

Принцип работы ЖК-дисплеев достаточно прост и основан на использовании жидких кристаллов. Жидкими они называются из-за того, что являются жидкостями, а кристаллами из-за анизотропии их свойств: к примеру, их прозрачность может зависеть от направления падения света на образец этой жидкости. Экран монитора представляет собой массив маленьких сегментов (называемых пикселями). ЖК-монитор имеет несколько слоев, где ключевую роль играют две панели, сделанные из очень чистого стеклянного материала, которые собственно и содержат тонкий слой жидких кристаллов между собой. На панелях имеются бороздки, которые направляют кристаллы, сообщая им специальную ориентацию. Бороздки расположены таким образом, что они параллельны на каждой панели, но перпендикулярны между двумя панелями. Соприкасаясь с бороздками, молекулы в жидких кристаллах ориентируются одинаково во всех ячейках. Молекулы одной из разновидностей жидких кристаллов при отсутствии напряжения поворачивают вектор электрического (и магнитного) поля в световой волне на некоторый угол в плоскости, перпендикулярной оси распространения пучка. Нанесение бороздок на поверхность стекла позволяет обеспечить одинаковый угол поворота плоскости поляризации для всех ячеек. Жидкокристаллическая панель освещается источником света.

Плоскость поляризации светового луча поворачивается на  $90^\circ$  при прохождении одной панели. При наличии электрического поля, молекулы жидких кристаллов частично выстраиваются вертикально полю, угол поворота плоскости поляризации света становится отличным от  $90$  градусов и свет беспрепятственно проходит через жидкие кристаллы. Поворот плоскости поляризации светового луча незаметен для глаза, поэтому возникла необходимость добавить к стеклянным панелям еще два других слоя, представляющих собой поляризационные фильтры. Эти фильтры пропускают только ту компоненту светового пучка, у которой ось поляризации соответствует заданному. Поэтому при прохождении поляризатора пучок света будет ослаблен в зависимости от угла между его плоскостью поляризации и осью поляризатора. При отсутствии напряжения ячейка прозрачна, так как первый поляризатор пропускает только свет с соответствующим вектором поляризации. Благодаря жидким кристаллам вектор поляризации света поворачивается, и к моменту прохождения пучка ко второму поляризатору он уже повернут так, что проходит через второй поляризатор.

Если разность потенциалов будет такой, что поворота плоскости поляризации в жидких кристаллах не произойдет совсем, то световой луч будет полностью поглощен вторым поляризатором, и экран при освещении сзади будет спереди казаться черным. Если расположить большое число электродов, которые создают разные электрические поля в отдельных местах экрана, то появится возможность путем управления потенциалами этих электродов отображать на экране элементы изображения. Технологические новшества позволили ограничить размеры ячеек величиной маленькой точки, соответственно на одной и той же площади экрана можно расположить большее

число электродов, что увеличивает разрешение ЖК-монитора, и позволяет отображать даже сложные изображения в цвете.

*Цибарева Е.М.,  
Насыбуллина Н.М.,*

*ГОУ ВПО «Казанский государственный медицинский университет»*

## **РАЗРАБОТКА МЕТОДА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА В-65 В ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЕ**

Грибковые заболевания, или микозы, относятся к инфекционным болезням, составляя 35-70% в общей структуре кожных болезней [1]. По различным экспертным оценкам, распространенность микозов охватывает 10–20% взрослого населения [2].

В настоящее время на фармацевтическом рынке России представлен широкий спектр антимикотических препаратов, таких как: тербинафин, кетоконазол, итраконазол, флюконазол и гризеофульвин, но при длительном применении к ним развивается привыкание и их эффективность снижается, поэтому для успешного лечения микозов требуется поиск новых субстанций биологически активных веществ [3].

Одной из таких новых субстанций явилось производное тиотерпеноидов ментанового ряда под условным названием «В-65», синтезированное на кафедре общей и органической химии Казанского ГМУ.

После проведения ряда физико-химических, технологических и биофармацевтических исследований с целью стандартизации и валидации вновь созданного лекарственного препарата необходимо было разработать метод количественного определения субстанции В-65 в лекарственной форме.

При подборе метода количественного определения для вещества В-65 первоначально был использован метод перманганатометрии, основанный на способности ненасыщенных связей окисляться под действием перманганата калия, что связано с особенностям структуры исследуемого вещества. Однако, в связи с тем, что вещество практически не растворимо в воде очищенной и при диализе через полупроницаемую мембрану не переходит в диализную среду мы продолжили изыскания в подборе метода количественного определения вещества В-65. Обращаясь к физико-химическим методам анализа, нами был выбран высокочувствительный метод газожидкостной хроматографии, основанный на способности компонентов распределяться в хроматографе между носителем и неподвижной жидкой фазой за счет растворения их в жидкой среде [4].

Хроматографирование образцов диализата с лекарственным веществом и образцов гелей осуществляли на газовом хроматографе «Хром-41». Колонка наполнительная из термостойкого стекла длиной 1,2 метра, с внутренним диаметром 3мм, наполнитель: Хроматон N-AW-GMCS + 5% OV-1; газ-носитель - аргон. Расход аргона 35 мл/мин. Детектор - пламенно-ионизационный; температура колонки 202 °С; температура испарителя 250 °С. Объем пробы 2 мкл. Для калибровки использовали раствор В-65 в 95% спирте.

Расчет результатов осуществляли по формуле.

$$C_i = \frac{S_i \cdot C_{ст} \cdot K_p}{S_{ст}}, \text{ где}$$

$C_i$  - концентрация в-65 в образце геля

$S_i, S_{ст}$  - площадь пиков В-65 в образце и стандарте соответственно

$C_{ст}$  - содержание В-65 в стандартном растворе, % масс

$K_p$  – коэффициент разбавления образца этанолом

Этим методом мы также проводили определение динамики высвобождения вещества В-65 из его лекарственной формы, используя при этом и неводные растворители из-за того что само вещество не растворялось в водных средах.

Таким образом, на основании исследований по выбору метода определения количественного содержания вещества В-65 в лекарственной форме, мы убедились в том, что метод ГЖХ обладает высокой чувствительностью и селективностью и позволяет определить вещество в неводных растворителях.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Рукавишникова В.М. Микозы стоп. М.: «Медицина».- 2003. – С.56.
2. Белоусова Т.А. Горячкина М.В. Современный взгляд на проблему онихомикозов / Фарматека –№11. - 2010. - С. 32-37.

3. Бурова С.А. Современные подходы к местной терапии онихомикозов / «Consilium provisorum».- №4.-Т.2.- 2002. - С. 14-16.
4. Айвазов Б.В Практическое руководство по хроматографии М.: «Высшая школа».- 1968. – С.282.