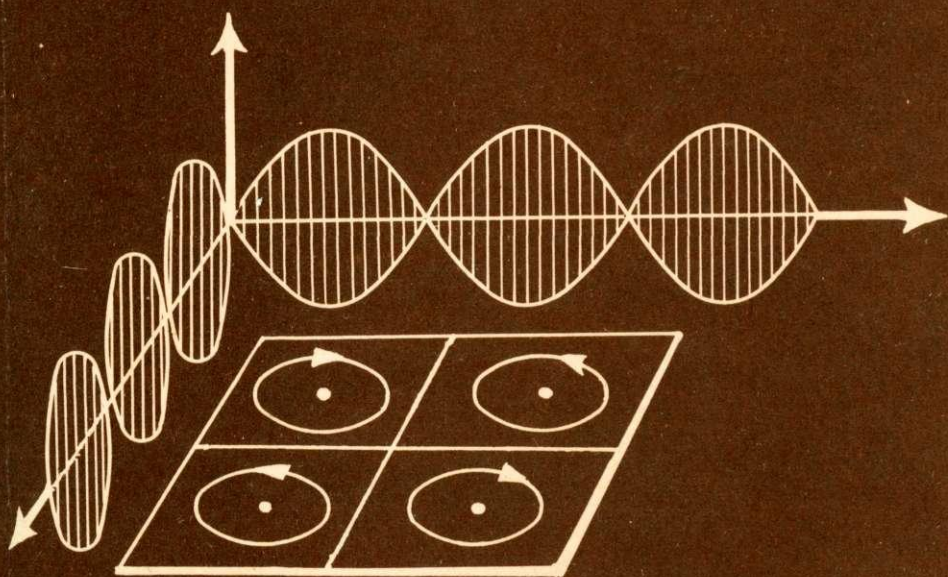


Г. А. Кардашев

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ химической технологии



Рецензент:
д-р техн. наук А.В.Путилов

Кардашев Г.А.

К219 Физические методы интенсификации процессов химической технологии — М.: Химия, 1990. — 208 с.: ил.
ISBN 5-7245-0674-2

В книге обобщены теоретические и экспериментальные работы в области нового научного направления — использование физических методов для интенсификации процессов химической технологии. Поставлена задача разработки принципиально новых технологических процессов на основе системных методов. Изложены физические методы интенсификации применительно к типовым процессам. Значительное внимание уделено физической сущности явлений при различных физических воздействиях: механических (звуковых, ультразвуковых, ударных волн), электрических и магнитных статических полей, ТВЧ, СВЧ электромагнитных колебаний, лазерного и ионизирующего излучения. Рассмотрены результаты использования физических методов интенсификации механических, гидромеханических, тепло-массообменных процессов, особенности звуко-, плазмен-, лазеро- и радиационной химии.

Предназначена для инженерно-технических и научных работников химической и смежных с ней отраслей промышленности; может быть использована преподавателями, аспирантами, студентами вузов и слушателями факультетов повышения квалификации.

2802000000-218
К 050(01)-90 23-91

ISBN 5-7245-0674-2

ББК 6П7.1

© Г.А. Кардашев, 1990

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
<i>Глава 1</i>	
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	6
1.1. Системный подход к задачам интенсификации	6
1.2. Обобщенные характеристики физических воздействий и процессов	13
1.3. Типовые процессы химической технологии как объекты интенсификации	17
<i>Глава 2</i>	
СВОЙСТВА ПЕРЕРАБАТЫВАЕМЫХ ВЕЩЕСТВ	20
2.1. Структурно-механические свойства	21
2.2. Теплофизические свойства	26
2.3. Акустические свойства	29
2.4. Электрофизические свойства	34
2.5. Оптические и радиационные свойства	39
<i>Глава 3</i>	
АКУСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ	46
3.1. Низкочастотные колебания	47
3.2. Звук и ультразвук	49
3.3. Удар и ударные волны	62
<i>Глава 4</i>	
ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ МЕТОДЫ	75
4.1. Электро- и магнитоэлектрические поля	75
4.2. Постоянный ток. Токи промышленной и высокой частоты	78
4.3. Электромагнитное поле сверхвысоких частот	84
<i>Глава 5</i>	
ОПТИЧЕСКИЕ И РАДИАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ	91
5.1. Некогерентное оптическое излучение	91
5.2. Когерентные излучения	95
5.3. Ионизирующие излучения	101
<i>Глава 6</i>	
ИНТЕНСИФИКАЦИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ И ГИДРОМЕХАНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	110
6.1. Измельчение, смещение и псевдоожидание	111
6.2. Эмульгирование и распыливание жидкостей	121
6.3. Фильтрация, пропитка и коагуляция	126
6.4. Формование полимеров	139

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТЕПЛОМАССОБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ	145
7.1. Кристаллизация и растворение	145
7.2. Тепловые процессы	154
7.3. Сушка	160

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	172
8.1. Процессы в газовых средах	173
8.2. Процессы в конденсированных и гетерогенных средах	184
Библиографический список	198

ПРЕДИСЛОВИЕ

Интенсификация в химической промышленности связана с решением многоплановой комплексной научно-технической проблемы на принципиально новой основе.

Традиционная база для разработки процессов и аппаратов химической технологии сложилась много десятилетий назад и поэтому, как правило, не содержит последних достижений физики и смежных областей техники.

Использование различных физических воздействий позволяет в значительной степени интенсифицировать химико-технологические процессы и в большинстве случаев получать результаты, не достижимые при традиционной технологии. Обобщающих изданий с изложением современных достижений нового актуального научного направления по интенсификации химико-технологических процессов физическими методами нет, что в известной мере тормозит разработку новых технологий и эффективных аппаратов.

За последнее десятилетие бурное развитие получили такие новые области, как применение электромагнитных колебаний СВЧ-диапазона и ударных волн, лазерохимия и другие, с одной стороны, и новые методы теоретического обобщения, такие как химическая кибернетика и системы автоматизированного проектирования (САПР), с другой стороны. Публикации о последних достижениях имеются в многочисленных монографиях, журналах, диссертациях и отчетах, а единого научного обобщения нет.

В настоящей книге рассматривается единая научная концепция применения различных физических методов для интенсификации процессов химической технологии, основанная на известных автору исследованиях, выполненных в Советском Союзе и за рубежом.

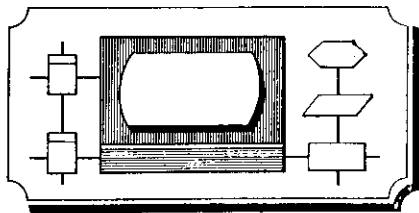
Научные положения и технические решения, использованные в книге, опробированы на практике.

При написании книги автором использованы результаты научных исследований, проведенных в лаборатории МИХМа "Физические методы интенсификации процессов химической технологии".

Задача интенсификации технологических процессов трактуется в наиболее общей постановке и конкретизируется применительно к типовым процессам со специфическими физическими воздействиями. Такой подход позволяет в рамках ограниченного объема изложить основные современные идеи и их наиболее эффективные технические реализации, а также наметить перспективу дальнейшего развития в данной области науки и техники.

Большой круг затронутых задач и их новизна, а также ограниченность объема и доступных сведений, неизбежно привели к различной глубине изложения и возможным недостаткам.

Автор выражает благодарность тем, кто помог ему в работе и будет признателен всем за последующее обсуждение и деловую критику.



Глава 1

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Интенсификация производственных процессов направлена на увеличение их экономической эффективности в результате целенаправленного влияния на производительность оборудования, сокращения затрат материалов и энергии, улучшения качества продукции, снижения затрат труда и повышения эффективности автоматического управления.

Системный подход позволяет выделить основные принципы использования физических воздействий в технологии для решения задач интенсификации процессов. Для этого проводится классификация воздействий и обрабатываемых сред, намечаются процедуры поиска решений задачи на физическом уровне.

Различные физические воздействия: механические, электромагнитные и другие с позиций термодинамики являются энергетическими, приводящими к изменению свойств и состояний систем. Задача интенсификации может рассматриваться как аналог задач оптимального управления. Существенное отличие заключается в расширении диапазона и вида воздействий, по крайней мере на стадии проектирования.

1.1. СИСТЕМНЫЙ ПОДХОД К ЗАДАЧАМ ИНТЕНСИФИКАЦИИ

Постановка задач интенсификации может быть различной: 1) совершенствование существующего технологического процесса и существующего оборудования; 2) разработка принципиально нового технологического процесса и принципиально нового оборудования для его реализации.

В общем случае могут быть заданы только требуемые характеристики продукта на выходе аппарата и его технико-экономические показатели. В большинстве же случаев заданы и входные потоки. Ограничимся рассмотрением класса задач с заданной парой переменных вход-выход. Тогда для формулирования целевой функции следует дать полный анализ существующей технологии (процесса и аппарата) в отношении влияния на нее перечисленных выше факторов.

В результате этого анализа выявленные недостатки должны ранжироваться и из них выбирается основная. В качестве целевых функций интенсификации можно использовать известные целевые функции оптимизации технологических процессов [1, 2].

Значительное расширение пространства управляющих воздействий при добавлении интенсифицирующих физических воздействий позволяет в принципе ставить и решать задачу глобальной оптимизации как технологического процесса, так и конструкции аппарата на всем возможном множестве переменных. Исключение же большого класса физических воздействий из рассмотрения в "традиционной" технологии и методах ее оптимизации не позволяет корректно говорить о поиске глобально оптимальных решений.

Наиболее типичными целевыми функциями физической интенсификации при заданных ограничениях являются: сокращение продолжительности лимитирующих стадий процессов, сокращение энергозатрат, увеличение производительности и к. п. д., улучшение качества продуктов, получение продуктов со свойствами, не достигаемыми по "традиционной" технологии, уменьшение габаритов аппаратов и расхода материалов на их изготовление, экономия сырья, проведение совершенно новых процессов, улучшение экономических и эргономических характеристик оборудования, ведение непрерывных управляемых процессов. Обрабатываемые вещества совместно с аппаратом и условиями, при которых проходит процесс, образуют сложную физико-химическую систему. Подобная система характеризуется взаимосвязью отдельных частей и их взаимодействием между собой, со смежными системами в общей химико-технологической системе и с окружающей средой. Свойства и поведение системы являются в общем случае динамическими и стохастическими.

При математическом моделировании химико-технологических процессов принято выделять в структуре моделей иерархические уровни: микроуровни или молекулярный уровень, макроуровень (или уровень) малого объема, рабочей зоны аппарата, аппарата в целом и агрегата [3]. Большинство задач, связанных с разработкой физических методов интенсификации процессов, необходимо рассматривать на уровне малого объема, хотя в некоторых специфических случаях должен быть проведен анализ и на молекулярном уровне. Естественно, что полное решение требует дальнейшего перехода и на более высокие уровни с целью разработки аппаратуры.

Далее рассматривается в основном именно макроуровень, как представляющий наибольший интерес и значительные сложности. Анализ процессов на таком уровне предполагает ряд этапов. В начале декомпозиция, т. е. выделение типичного и представительного в отношении физического механизма процесса элемента, например отдельного зерна катализатора или пузырька газа в барботажном слое и т. п. Затем анализ макрокинетики процессов в выделенном элементе при различных физических воздействиях и выбор оптимального. И, наконец, синтез-распространение полученных результатов на всю рабочую зону или весь аппарат.

Выбор типичного элемента объема вещества представляет собой сложную и далеко не формальную процедуру. Этот элемент должен отражать те свойства вещества, которые являются определяющими в отношении конечной цели интенсификации процесса. В свою очередь, эти определяющие свойства зависят от вида физического воздействия.

Для выделения минимальных типовых структурных элементов необходимо в каждой конкретной цепи воздействии – система – результат выделить в системе такие структурные единицы, которые по отдельности или в совокупности сохраняют ту же причинную взаимосвязь между воздействием и его результатами. Несомненно, что такая задача может быть решена только приближенно, в некоторых случаях возможно и вообще не решена.

В основе выделения структурного элемента должна лежать четкая модель физики процесса на макроуровне.

Сложность рассматриваемой проблемы заключается в том, что отсутствует какой-либо один унифицированный элемент процесса и аппарата для всех физических воздействий. Каждое физическое воздействие наиболее полно и, следовательно, точно отражается своим структурным элементом модели. Еще более проблематичным представляется модельное описание для сочетания физических воздействий, существующих в пространстве и времени в некотором диапазоне изменения переменных.

На основе методов автоматизированного поискового конструирования [4], являющегося разновидностью САПР, можно рекомендовать следующую последовательность этапов построения системы интенсификации.

Первый этап – формирование банка данных технических заданий (ТЗ). Под ТЗ на разработку подразумевается перечень основных эксплуатационных, технологических, экономических и других требований и их значений, которым должен удовлетворять технологический процесс и аппарат.

В методологическом отношении поставленная задача по ряду вопросов аналогична тем, которые решаются в смежных интенсивно развивающихся областях техники: машиностроении, ракетной технике, радиоэлектронике, атомном энергомашиностроении и др. В последних разработаны различные подходы, отличительной особенностью которых является использование в системном анализе и поиске новых решений ЭВМ [4, 5].

Применительно к химической технологии успешно развиваются химическая кибернетика [1] и САПР, автоматизированные системы научных исследований и др. Рассматриваемый ниже подход дополняет эти направления и имеет целью создание основ разработки новых технологических процессов и аппаратов химической технологии в результате использования специально выбираемой и определенным образом упорядоченной совокупности физических воздействий.

При разработке специализированных методов, ориентированных на конкретную область техники, рекомендована следующая последовательность действий [4]:

- 1) исследование процесса решения задачи человеком;
- 2) выявление основных информационных массивов при решении задачи;
- 3) разработка программ;
- 4) объединение программ в единый комплекс.

Рассмотрим первые два этапа, поскольку в них заключается специфика задачи.

Упрощенно *первый этап* можно представить в следующем виде. Постановка задачи – осмысливание конечной цели при учете ограничений. Анализ существующего процесса. Выявление основных отрицательных факторов (недостатков) в отношении конечной цели. Установление причин, вызывающих недостатки. Перевод задачи на “физический” уровень. Анализ физического механизма “лимитирующей” стадии процесса. Анализ физических свойств веществ на “входе” в эту стадию и “выходе” из нее. “Подключение” различных физических воздействий и их комбинаций. Выбор оптимального физического воздействия.

Пример. Интенсификация процесса сушки влажных тел. Задача – ускорить процесс сушки. Цель – получение качественного продукта за меньшее время. При кондуктивной сушке энергия подводится через греющую поверхность и теплопроводностью передается внутренним слоям материала. Продолжительность процесса определяется скоростью нагрева и удаления влаги. Процесс нагрева может быть ускорен, если тело нагревается не с поверхности, а по всему объему одновременно, т. е. исключается самая лимитирующая стадия процесса – нагрев теплопроводностью.

Более “быстрыми” по сравнению с теплопроводностью являются лучистый и конвективный перенос тепла, последний для многих высушиваемых тел исключен. Нагреву подвергаются тела, содержащие воду. Вода имеет характерный максимум диэлектрической проницаемости в области СВЧ диапазона электромагнитных волн. Выбор воздействия СВЧ электромагнитного поля является в решении данной задачи физически оптимальным. Дальнейшее ускорение процесса сушки может быть достигнуто при использовании вибраций или акустического поля, ускоряющими перенос влаги к поверхности и ее удаление от поверхности тела [6]. При решении более общей задачи необходимо рассмотреть все возможные физические явления, приводящие к конечной цели.

Второй этап заключается в выявлении основных информационных массивов. Применительно к процессам и аппаратам, химической технологии с использованием физических воздействий таковыми являются следующие банки данных:

- M1 – физико-химических явлений и процессов;
- M2 – известных процессов, аппаратов и химико-технологических систем;
- M3 – предъявленных требований;
- M4 – физико-химических свойств перерабатываемых веществ;
- M5 – физических устройств;
- M6 – приемов и алгоритмов для обработки информации.

Создание этих информационных банков данных, дополненных методами оценки и выбора вариантов, является первоочередной задачей при разработке автоматизированных систем поиска новых технических решений в рассматриваемой области. Подход к формиро-

ванию подобных информационных массивов изложен применительно к разработке новых конструкций и приборов в работе [4].

Основное отличие рассматриваемой задачи состоит в том, что в технологическом процессе реализуется в основном не схема входное физическое воздействие – вещество – выходной физический сигнал, а схема входное физическое воздействие – входное вещество – вещество на выходе. Поэтому использование цепочек физических эффектов в соответствии с рекомендациями метода автоматизированного поискового конструирования не может служить основой искомого решения. Однако, используя идею анализа физических воздействий, морфологический подход и методы химической кибернетики, можно рекомендовать следующий вариант.

В любом химическом производстве основными являются три технологические операции: подготовка сырья, собственно химическое превращение и выделение целевых продуктов [1]. Эта последовательность операций представляет собой единую сложную химико-технологическую систему (ХТС). Иерархическая структура ХТС включает уровни, начиная от молекулярного до уровня предприятия.

Ограничимся в качестве высшего уровня рассмотрим типовой процесс и соответственно уровнем аппарата. Разработка нового технического решения (ТР) должна начинаться с формулировки технического задания (ТЗ). ТЗ выделяет область допустимых значений, соответствующих требованиям показателей, оценивающих ТР.

В технологическом аппарате производится преобразование физико-химических свойств веществ входных потоков в требуемые свойства веществ выходных потоков (рис. 1.1). Это преобразование представляет собой технологическую операцию, состоящую из ряда представлений, осуществляемых при определенных воздействиях (механических – М, тепловых – Т, гидродинамических – Г, акустических – А, электромагнитных – ЭМ, химических – Х).

Пусть \vec{X} – вектор входных потоков вещества (x_1, x_2, \dots) с заданными свойствами (a_1^i, a_2^i, \dots), а \vec{Y} – вектор выходных потоков (y_1, y_2, \dots) с требуемыми свойствами (b_1^i, b_2^i, \dots). Свойства вещества также, как и воздействия, разделяются на виды: механические, акустические и т. д.

Преобразование $\vec{Y}(\vec{X})$ осуществляется при воздействии $\vec{\Phi}_x$ с компонентами Φ_{ix} в аппарате с конструктивными параметрами \vec{K} (рис. 1.1).

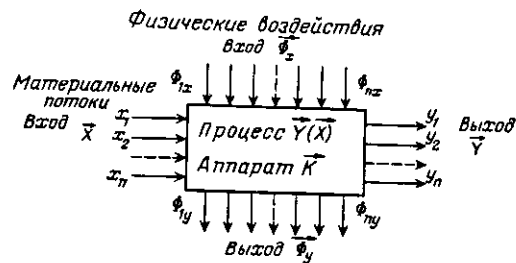


Рис. 1.1. Общая схема модели интенсификации технологического процесса

Свойства веществ на входе	Входные воздействия $\vec{\Phi}_x$								Свойства веществ на выходе
	М	Г	А	Т	ЭМ	.	.	Р	
x_i	Φ_{1x}	Φ_{2x}	Φ_{3x}	y_i
М	a_1^i	+	-	b_1^i
А	a_2^i	.	.	∞	.	.	.	-	b_2^i
Т	.	-	.	.	+	0	.	.	.
ЭМ	.	.	.	+	.	+	∞	.	.
Х	.	0
Р	a_n^i	.	0	.	.	.	∞	.	b_n^i
Выходные воздействия $\vec{\Phi}_y$									

Рис. 1.2. Таблица интенсификации

На входные и выходные переменные, воздействия и конструктивные параметры накладываются ограничения O . Общая взаимосвязь переменных показана на рис. 1.1.

Задача интенсификации химико-технологических процессов заключается в выборе или поиске наиболее эффективной совокупности физических воздействий при заданной паре переменных вход – выход и наложенных ограничениях. После варьирования физическими воздействиями и их сочетаниями надо найти их наиболее целесообразную совокупность, которая обеспечивает проведение требуемого (возможно нового) процесса. Следующий этап заключается в разработке на этой основе аппарата, технико-экономические и прочие показатели которого превосходят показатели лучших существующих образцов.

С целью сужения области поиска решения производится качественный анализ степени влияния физических воздействий на входные переменные. Процедура заканчивается при достижении заданной цели, т. е. попадании свойств в область требуемых значений, с учетом выполнения наложенных ограничений. После разработки математической модели проводится оптимизация. Аналогично [4] физические воздействия (рис. 1.2) разбивают на три группы:

- 1) нейтральные Φ^0 , не влияющие на свойства вещества в смысле получения по этому веществу конечного результата; обозначаются символом "0";
- 2) интенсифицирующие Φ^+ , вызывающие приближение свойств вещества к области требуемых значений; обозначаются символом "+";
- 3) замедляющие Φ^- , вызывающие удаление свойств вещества относительно области требуемых значений; обозначаются символом "-".

Среди воздействий второго и третьего типа могут быть пороговые или критические, т. е. полностью прекращающие переход $\vec{Y}(\vec{X})$ и

обозначаемые "∞". Результаты влияния физических воздействий на входные переменные в соответствии с принятой классификацией и обозначениями можно систематизировать в виде специальной таблицы (см. рис. 1.2), которую можно условно назвать таблицей интенсификации рассматриваемого процесса.

Результаты воздействий со знаком "+" должны быть подвергнуты дальнейшему количественному анализу и (или) экспериментальной проверке с целью установления близости полученных результатов требуемым значениям. Если таких воздействий оказывается несколько, то из них, в соответствии с техническим заданием, выбирается наиболее подходящее, например дающее максимальный выход продукта. Рассматривается также вопрос последовательной или параллельной комбинации таких воздействий, например электромагнитного и акустических полей.

Если таблица интенсификации будет содержать только результаты „0,, и "–", то необходимо, используя поочередно каждое из воздействий, изменять свойства входных веществ и повторить проведенный анализ с измененными входными переменными. При повторных отрицательных результатах можно использовать парные и более сложные сочетания, изменяющие начальные свойства системы. Отсутствие простых решений требует обращения к специальным комбинаторным методам и алгоритмам поиска [4, 5], которые должны быть модифицированы для решения поставленных задач.

На этом этапе построения ТР целесообразно использовать топологические методы анализа образующихся структур из потоков вещества и воздействий. Затем необходимо математическое или экспериментальное моделирование процесса при выбранных физических воздействиях. Завершающим этапом в первой "процессной" части разработки служит формирование ТЗ на конструктивную разработку.

Особенность конструктивного решения с применением физических воздействий заключается в использовании наряду с традиционными элементами аппаратов (насадок, решеток, теплообменников и т. п.) физических устройств и элементов (излучателей, волноводов и т. п.). При разработке аппарата используются фонды М2, М4, М5 и к традиционным элементам предъявляются новые требования (пропускание, отражение и поглощение в заданном диапазоне частот, свойства фокусировки, согласования с генератором и др.). Поиск ТР, удовлетворяющего ТЗ, может быть проведен в соответствии с рекомендациями работы [4]. Общая схема разработки новых процессов и аппаратов химической технологии с физическими воздействиями показана на рис. 1.3.

В предлагаемой книге преследуется значительно более узкая задача, чем разработка целевой САПР интенсификации процессов химической технологии, а именно только рассмотрение подходов и формулирование физических основ подобной системы. Поэтому здесь затрагиваются только физические аспекты проблемы, которые затем могут войти в информационные банки данных М1, М4, М5.

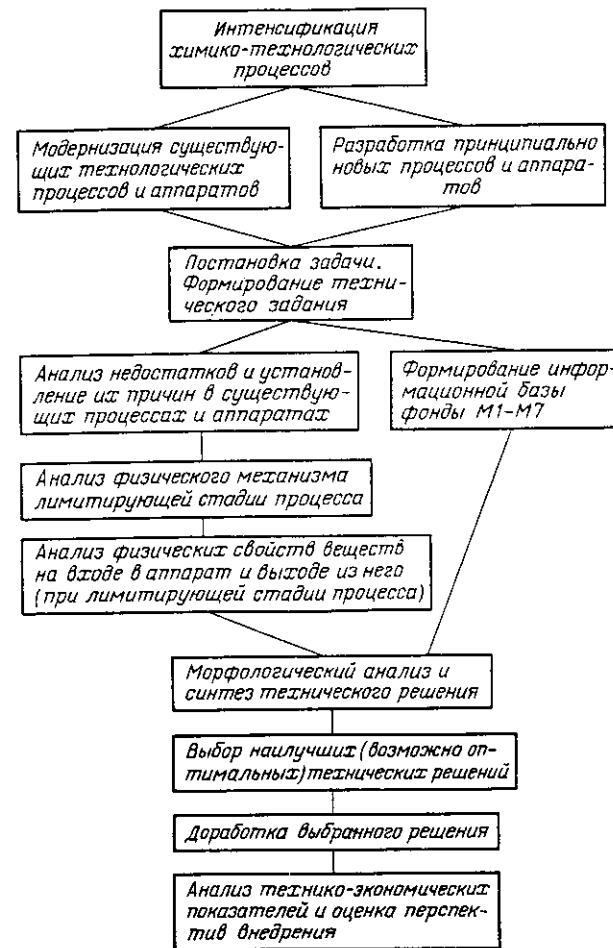


Рис. 1.3. Схема решения задачи интенсификации технологических процессов

1.2. ОБОБЩЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФИЗИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ И ПРОЦЕССОВ

С позиции феноменологической термодинамики обрабатываемые вещества представляют собой систему, отделенную от окружающей среды некоторой поверхностью раздела (свободная поверхность, элементы аппарата и т. д.).

Состояние системы оценивают количественным значением макроскопических параметров: интенсивных (измеряемых локально) и экстенсивных (измеряемых для системы в целом). Экстенсивные параметры подчиняются принципу аддитивности. Различают парамет-

ры внутренние и внешние. Изменение состояния системы представляет собой процесс.

В периодических технологических процессах система замкнута, так как отсутствует обмен массой между нею и окружающей средой, а в непрерывных – открыта.

Причиной возникновения процессов в системе является ее взаимодействие с окружающей средой или между отдельными частями системы. Среди замкнутых систем различают: изолированные, на которые среда не может влиять; адиабатические, на которые среда может влиять только в результате совершения работа; диатермические, не допускающие выполнения работы, и в то же время не адиабатические.

Влияние различных факторов на положение равновесия системы изучалось в начале в механических и гидравлических системах, а позже в электрических и более сложных физико-химических.

Влияние изменения температуры на термодинамические равновесия в общем виде было впервые установлено А.Л.Потылицыным (1880 г.). Через несколько лет это влияние было выражено Вант-Гоффом (1883 г.) в количественной форме. Немного позже Ле-Шателье (1885 г.), а затем Браун (1886 г.) сформулировали общий принцип, отражающий влияние различных факторов на положение равновесия – принцип смещения равновесий, называемый иначе принципом Ле-Шателье – Брауна [7].

Если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-нибудь из условий, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то из направлений процесса, течение которого ослабляет влияние произведенного воздействия, и положение равновесия сместится в том же направлении.

Учитывая, что истинное равновесие всегда отвечает равенству скоростей прямого и обратного процессов, можно сказать, что смещение равновесия происходит в том случае, когда произведенное воздействие неодинаково влияет на скорости прямого и обратного процессов. Это нарушение равенства скоростей и приводит к смещению равновесия и переходу системы в новое состояние равновесия, при котором скорости опять станут одинаковыми, хотя и будут отличаться от первоначальных. Обобщение этого принципа на неравновесные процессы дано в работе [8].

Термодинамический анализ физических воздействий на систему был дан в работах А.А.Гухмана и В.Ф.Леоновой [9].

В результате взаимодействия системы с окружающей средой происходит обмен энергией между ними, и внутренняя энергия системы U изменяется на величину ΔU . Такой обмен может происходить в двух формах: теплоты и работы.

Величины Q_k , характеризующие воздействие окружающей среды на систему и определяющие изменение ее внутренней энергии, называют количествами воздействия [9]. Тогда изменение внутренней энергии системы представляется в виде интегрального закона сохранения и превращения энергии:

$$\Delta U = \sum_{k=1}^n Q_k. \quad (1.1)$$

Суммирование здесь ведется по числу разнородных физических воздействий, оказываемых на систему: механических, тепловых, электрических, магнитных и т. д., каждому из которых отвечает свой индекс "к".

Элементарным актам взаимодействия соответствуют бесконечно малые приращения энергии, также подчиняющиеся закону сохранения и превращения энергии, но уже в дифференциальной форме:

$$dU = \sum_{k=1}^n dQ_k. \quad (1.2)$$

В простейшем (или идеализированном случае) воздействие определенного рода вызывает в системе процесс, характеризуемый изменением некоторой сопряженной с ним координаты состояния системы x_k – физической величины, которая изменяется при наличии данного взаимодействия и остается постоянной в его отсутствие. Таким образом, при наличии взаимодействия данного рода

$$dQ_k \neq 0 \text{ и } dx_k \neq 0,$$

а в его отсутствие

$$dQ_k = 0 \text{ и } dx_k = 0.$$

Каждому взаимодействию данного рода отвечает своя особенная степень свободы системы, причем число степеней свободы совпадает с числом координат, которые являются независимыми одна от другой. Для любого рода воздействия можно установить вполне определенную физическую величину – потенциал P , при равенстве которого в системе и окружающей среде воздействие данного рода не осуществляется. Разность потенциалов внутри и вне системы является причиной данного процесса в системе.

Обозначим потенциалы: окружающей среды – P_k^e – внешние потенциалы, P_k^i – внутренние потенциалы (потенциалы системы). Тогда условие осуществления данного физического воздействия и возникновения соответствующего процесса в системе запишется в виде неравенства:

$$P_k^e \neq P_k^i.$$

Направление процесса определяется знаком этого неравенства. Будем считать разность потенциалов ($P_k^e - P_k^i$) положительной и, соответственно, $P_k^e > P_k^i$, если передача некоторого количества воздействия dQ_k системе приводит к увеличению данной координаты x_k , т. е.

$$dQ_k > 0 \quad \text{и} \quad dx_k > 0.$$

В общем случае системе с n степенями свободы соответствует n координат и n потенциалов:

$$x_1, x_2, \dots, x_n;$$

$$P_1, P_2, \dots, P_n.$$

Потенциалы и сопряженные им координаты общим числом $2n$ являются термодинамическими параметрами состояния.

А.А.Гухманом была сформулирована система уравнений состояния, в которой любой из потенциалов является однозначной функцией координат:

$$P_k = P_k(x_1, x_2, \dots, x_n); k = 1, 2, \dots, n. \quad (1.3)$$

Мерой воздействий, связанных с наличием силовых полей, является работа обобщенной силы X_k , приводящая к изменению обобщенной координаты x_k , характеризующей эффект воздействия. Обобщенная работа для данного воздействия равна

$$dA_k = X_k dx_k. \quad (1.4)$$

Полное количество работы равно

$$dA = \sum_{k=1}^n X_k dx_k. \quad (1.5)$$

Из уравнений (1.3) – (1.5) следует, что потенциал равен обобщенной силе, взятой с обратным знаком:

$$P_k = -X_k. \quad (1.6)$$

Всякое физическое воздействие является энергетическим и приводит к процессам, протекающим во времени.

Термодинамика необратимых процессов в отличие от классической термодинамики, в которой отсутствует понятие времени и под процессами подразумевается цепочка равновесных состояний, рассматривает именно протекание явлений во времени [8]. Основы учения о переносе энергии были разработаны в магистерской диссертации Н.А.Умова в 1874 г. Уравнение Умова для объемной плотности энергии w в дифференциальной форме имеет вид:

$$\partial w / \partial t + \text{div} \vec{U} = \rho_w, \quad (1.7)$$

где $\vec{U} = w\vec{c}$ – вектор Умова; ρ_w – объемная плотность источников энергии; \vec{c} – скорость движения энергии.

В большинстве случаев обработка веществ в различных аппаратах химической технологии связана с потоками, которые приводят к возникновению необратимых процессов, зависящих от градиентов температуры и концентрации, а также от внешних сил. Причины, вызывающие потоки, называют обобщенными силами и обозначают X_i ; с каждой обобщенной силой связан поток J_i . Обобщенные потоки и силы могут быть скалярными, векторными и тензорными величинами.

Балансные уравнения, подобные уравнению (1.7), могут быть записаны для физических величин a_i , характеризующих вещество (плотность, массу, энергию, импульс и др.), плотность потока \vec{J}_i обобщенных интенсивных параметров Γ_i (в качестве последних служат температура T , давление $-P$, напряженность электрических \vec{E} и магнитных полей \vec{H} , химический потенциал μ и т.п.) и объемную плотность источника σ_i , выражающую количество a_i , возникающее в единице объема в

единицу времени:

$$\partial a_i / \partial t + \text{div} \vec{J}_i = \sigma_i. \quad (1.8)$$

В термодинамике необратимых процессов постулируется, что в состояниях, близких к положению равновесия, потоки являются линейными функциями обобщенных сил:

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j; X_j = \text{grad} \Gamma_j; \Gamma_j = T, -p, \mu, \dots, \quad (1.9)$$

где L_{ij} – феноменологические коэффициенты; L_{ii} представляют собой прямые, а L_{ij} ($i \neq j$) – перекрестные эффекты.

В соответствии с теоремой Онзагера для систем, в описание которых не входят псевдовекторы (индукция магнитного поля \vec{B} , сила Кориолиса), выполняются соотношения взаимности:

$$L_{ij} = L_{ji}, \quad (1.10)$$

а при наличии псевдовектора (\vec{B})

$$L_{ij}(\vec{B}) = L_{ji}(-\vec{B}). \quad (1.11)$$

Выбор соответствующих потоков и сил производится из основного уравнения термодинамики необратимых процессов

$$\theta T = \sum_i J_i X_i, \quad (1.12)$$

где $\theta = (1/V)(dS/dt)$ – скорость возникновения энтропии S в единице объема V .

Применение теории Онзагера к различным естественным процессам позволяет проанализировать химические реакции, перенос электрического заряда и импульса, диффузию и др.

И.Пригожин предложил принцип наименьшего производства энтропии. И.Дьярмати предложил вариационный принцип, объединяющий принципы Л.Онзагера и И.Пригожина [8]. А.В.Лыков [10] предложил гиперболическую форму уравнений тепло-массопереноса вида

$$\partial \varphi_i / \partial t + \tau_{\Gamma_i} (\partial^2 \varphi_i / \partial t^2) = k_i (\partial^2 \varphi_i / \partial x^2), \quad (1.13)$$

где φ_i – температура или плотность вещества; τ_{Γ_i} – соответственно времена релаксации тепло- или массопереноса; k_i – соответственно коэффициент теплопроводности или диффузии.

Нетрудно видеть, что это уравнение при соответствующем выборе физического смысла φ_i и коэффициентов описывает также волновые явления в акустике и электродинамике.

1.3. ТИПОВЫЕ ПРОЦЕССЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ КАК ОБЪЕКТЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ

В химическом производстве вещества перерабатываются с целью изменения состояния, содержания энергии и состава. Превращение одних химических веществ в другие происходит в реакторах. На степень превращения влияют многочисленные факторы: кинетика реакции, гидродинамическая обстановка, тепло-массообмен и др. Подавляющее большинство процессов химической технологии (меха-

нические, тепло-массообменные и др.) протекают на "физическом" уровне, т. е. не связаны непосредственно с химическими превращениями веществ, да и элементарные акты химических реакций также имеют физическую природу. Поэтому за типовой объект физической интенсификации принимается элементарный физический процесс.

Известно [1], что каждый типовой процесс определяется своей физико-химической сущностью, выражающейся в идентичности материальных и внутренних связей. По характеру этих связей все процессы химической технологии подразделяют на следующие классы: механические, гидромеханические, тепловые, массообменные, химические. Эти основные процессы с учетом их целевого назначения (например, фильтрование, выпаривание, абсорбция и т.п.), принято считать типовыми процессами химической технологии.

В механических и гидромеханических процессах целенаправленно проводят разделение твердых тел и неоднородных систем, измельчение и диспергирование, смешение и образование неоднородных систем и т.п. Для интенсификации подобных процессов требуется активное вмешательство в движение отдельных элементов жидкостей и твердых тел. Для этого необходимо управление полями скоростей и напряжений в заданных пространственно-временных масштабах как в элементах объема, так и на ограничивающих поверхностях. Таким образом, в общем случае интенсификация механических и гидромеханических процессов связана с задачей создания управляемых течений в многофазных гетерогенных системах и динамических полей напряжения в твердых телах. В частности, такие задачи могут решаться специальными приемами генерации вихрей, колебательных потоков, дислокаций и тому подобных структур с необходимой интенсивностью и распределением в пространстве и времени.

В тепло-массообменных процессах воздействия должны быть связаны с ускорением переноса энергии и массы. Из физической сущности тепло-массопереноса следует, что интенсификация может идти по пути создания больших градиентов, влияния на конвективный перенос, непосредственно на коэффициенты переноса, а также по пути управления распределением источников. Когда создание больших градиентов лимитировано свойствами перерабатываемых веществ или технологическими условиями, перспективно физическое воздействие через конвективный тепло-массоперенос. Существенный вклад может дать управляемое пространственно-временное распределение внутренних источников тепла, генерируемых различными полями или частицами. Наконец, возможно влияние непосредственно на коэффициенты переноса, например утончение пограничных слоев под воздействием колебаний и т. п.

Химические и микробиологические процессы представляются наиболее трудными для интенсификации, поскольку в отличие от остальных протекают на атомно-молекулярном уровне. Тем не менее, помимо интегральных эффектов, связанных с увеличением констант скорости реакций при нагреве и общей интенсификации, обусловлен-

ной ускорением транспорта реагирующих веществ для гетерогенных реакций, возможно селективное влияние энергетических воздействий на элементарные акты реакций. По сути дела речь идет об обеспечении межмолекулярной и внутримолекулярной селективности возбуждения, например в результате нелинейных фотопроцессов.

Различные подходы к проблеме интенсификации технологических процессов развиты в работах [6, 11 - 13].

В общем случае при выборе физического воздействия для интенсификации технологических процессов в первом приближении можно руководствоваться простым правилом: по мере перехода от процессов на макроскопических уровнях к процессам на микроскопических уровнях и необходимое воздействие должно быть тех же уровней.

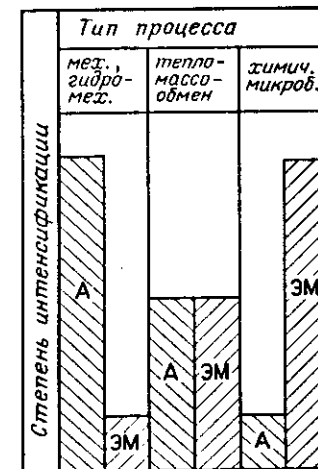
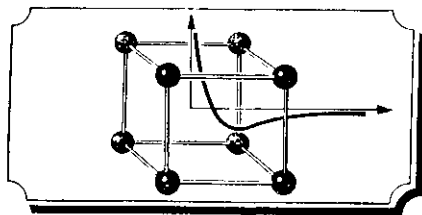


Рис. 1.4. Сравнительная диаграмма степени интенсификации технологических процессов при акустическом (А) и электромагнитном (ЭМ) воздействиях

Например, для процессов механических и воздействие должно иметь механическую природу, а для химических процессов - в виде отдельных квантов.

Многие процессы одновременно протекают на обоих уровнях, поэтому и интенсифицирующее воздействие в этих случаях должно быть двухуровневым, т. е. комбинированным. Эффективность воздействия зависит от числа ступеней преобразования энергии: при многократном преобразовании к. п. д. резко падает, так как общий к. п. д. равен произведению к. п. д. отдельных ступеней. Основное же значение имеет соответствие воздействия процессу (объекту) по физическим свойствам и характеру (резонансы) [6]. На качественной диаграмме (рис. 1.4) показано влияние вида воздействия (акустическое или электромагнитное) на три группы процессов. За степень интенсификации принято отношение скорости (или выхода) процесса с воздействием к скорости (или выходу) без него.



Глава 2

СВОЙСТВА ПЕРЕРАБАТЫВАЕМЫХ ВЕЩЕСТВ

Физические стадии очень разнообразны в различных процессах в то же время любой процесс связан с переводом веществ (материально-энергетических потоков) из одних состояний (вход) в другие (выход), а всякое воздействие направленно влияет через определенные свойства веществ, поэтому их знание и учет при выборе воздействий является основным фактором, предопределяющим вид и характер воздействия.

Перерабатываемые материалы представляют собой гетерогенные системы со сложной структурой. При анализе структурных свойств часто образуется прочный круг: чтобы изучить структуру надо изучить процессы в ней, а для изучения процессов необходимы знания структур [1]. Для рассматриваемого круга задач интенсификации эта коллизия становится еще более обостренной. Для оценок реакции системы на воздействия или, напротив, указания воздействия, которое бы вызвало необходимую реакцию (процесс), знание соответствующих физико-химических свойств становится обязательным условием. Поэтому последовательность исследования неизбежно должна включать в себя анализ структуры, по результатам которого в дальнейшем анализируются свойства системы, а затем анализируется влияние физических воздействий на процесс в этой структуре.

Расширение диапазона возможных воздействий на технологические процессы естественно влечет за собой требование знания свойств веществ, связанных с воздействиями различных типов. Например, для расчета электрических и магнитных воздействий требуется знать электрические и магнитные свойства веществ и систем. В отличие от теплофизических характеристик электрофизические характеристики применительно к химической технологии фактически не изучены как теоретически, так и экспериментально.

Нерешенной на сегодняшний день проблемой являются случаи, когда свойствами существенно и нелинейно зависят от воздействия, например при нагреве в СВЧ электромагнитном поле. В этих случаях известные из справочной литературы свойства являются лишь первым приближением.

2.1. СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Согласно представлениям коллоидной химии [2], раздробленные или дисперсные системы классифицируют по агрегатному состоянию на девять типов в зависимости от физического состояния дисперсной фазы и дисперсной среды (табл. 2.1). В условном обозначении системы в виде дроби в числителе записан индекс (первая буква названия состояния) дисперсной фазы, а в знаменателе – индекс дисперсионной среды. Специфика рассматриваемой проблемы приводит к учету влияния воздействий и аппаратурных факторов на структуру систем.

Физические воздействия вызывают появление и исчезновение в однородных системах таких структурных элементов, как кавитационные пузырьки, области намагничивания и поляризации, области на

Таблица 2.1. Типы дисперсных систем*

Тип системы	Дисперсная фаза / Дисперсионная среда		Название типа системы	Примеры
	Дисперсная фаза	Дисперсионная среда		
1		Т/Ж	Золи, суспензии, взвеси	Золи металлов, гидровзвеси
2		Ж/Ж	Эмульсии	Технологические эмульсии, смазки, ассоциаты и флуктуации плотности в жидкости
3		Г/Ж	Пены, газовые эмульсии	Пены, барботажный слой, кипящая и кавитирующая жидкость
4		Т/Т	Твердые коллоиды	Сплавы
5		Ж/Т	Пористые тела, капиллярные системы	Адсорбенты, влажные тела, иониты, мембраны, фильтрующие слои
6		Г/Т	Пористые и капиллярные системы	Силикагель, активные угли, мембраны, катализаторы, фильтры
7		Т/Г	Аэрозоли, взвеси	Дым, псевдоожженный слой
8		Ж/Г	Аэрозоли	Туманы, капельные выбросы
9		Г/Г	Неоднородные газы	Расслаивающиеся газы, флуктуации плотности в газах

*Обозначение фаз: Г – газ, Ж – жидкость, Т – твердая.

Большое распространение в химической технологии нашел подвижный слой частиц, позволяющий организовать непрерывную обработку материалов [6].

Структура взвешенного слоя является его важнейшей характеристикой и от нее во многом зависит как применимость метода, так и его эффективность. Исследованию структуры слоя посвящено большое число работ. Существенные трудности в описании структуры слоя заключаются в учете перемещения частиц твердой фазы, приводящие к различным неоднородностям и неустойчивостям.

Форма индивидуальных элементов структуры (зерна, поры и т.п.) может быть самой разнообразной: правильной и неправильной, статически распределенной.

При решении практических задач особенности реальной геометрии структурных элементов (их неидеальность) учитываются введением факторов формы, коэффициентов извилистости, коэффициентов шероховатости и других усредненных характеристик [7].

Широкое распространение при оценках структурных характеристик, влияющих на различные физико-химические свойства веществ и закономерность процессов, нашли различные варианты ячеечных моделей. В простейших моделях в качестве ячейки выбирают куб или сферу, содержащую только одну частицу.

Поскольку простая ячейечная модель не учитывает случайного характера структуры гетерогенных сред, были предложены различные модификации этой модели. В работе [8] развит статистический анализ полидисперсной смеси частиц и построена ячейечная модель для смеси, состоящей из двух фракций. Такой анализ позволяет судить о вкладе мелких и крупных частиц в процессы, изучать гомогенизацию полидисперсных систем и ряд других вопросов. Ячейечная модель специального вида лежит в основе механики дисперсных сред [9].

Весьма эффективными методами анализа неоднородных структур являются активно развивающиеся методы, основанные на усреднении дифференциальных операторов [10]. Эвристически метод основан на рассмотрении двух существенно различных масштабов длин: микроскопического (локального) и макроскопического.

Рассматривая механические свойства веществ и материалов, подлежащих обработке, необходимо отвлечься от всех остальных свойств. В системах с твердой фазой отдельные частицы могут быть как свободными, так и связанными. К первым относятся сыпучие среды, например порошковые материалы, а ко вторым – твердые тела, жидкости и их композиции.

Механические воздействия на вещества определяются такими величинами как тензоры напряжений σ и относительных деформаций δ , а также скоростями их изменения:

$$\dot{\sigma} = \partial \sigma / \partial t \quad \text{и} \quad \dot{\delta} = \partial \delta / \partial t.$$

Соответствие между напряжениями и деформациями, выведенное путем сопоставления одноименных компонентов тензоров (изотроп-

ных компонентов и девиаторов) с учетом скоростей их изменения, представляется в виде реологических уравнений состояния:

$$F(\delta_V; \sigma_{cp}; \dot{\delta}_V; \dot{\sigma}_{cp}) = 0 \quad (2.5)$$

и

$$\Phi(\delta_0; \sigma_0; \dot{\delta}_0; \dot{\sigma}_0) = 0, \quad (2.6)$$

где $\delta_V = \begin{pmatrix} \delta_{cp} & 0 & 0 \\ 0 & \delta_{cp} & 0 \\ 0 & 0 & \delta_{cp} \end{pmatrix}$ – изотропная компонента тензора относительных деформаций, зависящих от средней деформации по трем координатным осям $\delta_{cp} = 0,5(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)$ – среднее от главных напряжений $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$; δ_0 – девиатор тензора относительных деформаций ($\delta_0 = \delta - \delta_V$); σ_0 – девиатор тензора напряжений ($\sigma_0 = \sigma - \sigma_V$); F и Φ – реологические функции.

Точками сверху обозначены частные производные по времени соответствующих величин. Уравнения (2.5), (2.6) являются эмпирическими и характеризуют способность того или иного тела изменять свой объем (δ_V) и форму (δ_0), т. е. "течь" при создании в телах напряженного состояния [11].

Реологические уравнения могут иметь разнообразную форму, но при любых формах факторы внешнего воздействия и реакция на него связаны через механо-реологические характеристики вещества. Последние являются коэффициентами при этих переменных и характеризуют свойства вещества и качество внутренних связей.

Механо-реологические свойства в общем случае зависят от времени и нелинейны. Сужая круг задач, ограничиваются постоянными во времени и линейными моделями. Реологические свойства могут быть фундаментальными и сложными [11]. Фундаментальными являются: упругость, вязкость, пластичность и прочность. Сложные свойства представляют собой комбинацию фундаментальных свойств и модели, они отражают сложное поведение веществ, являются комбинацией фундаментальных (элементарных) моделирующих элементов. По предложению Мизеса идеализированным материалам и соответствующим им моделям и уравнениям присвоены имена ученых, которые впервые предложили эти модели (Гаука, Ньютона, Максвелла и др.).

Реологическое поведение тел описывается моделями, в которые входят константы, характеризующие объемные деформации и формоизменение тел. Например, для идеально упругого тела Гаука вводят четыре константы – модуль Юнга, коэффициент Пуассона, модуль объемного сжатия и модуль сдвига. Однако независимы из них только две, а остальные вычисляются по известным формулам [11].

Материальные константы, характеризующие реологическое поведение тела, определяют экспериментально.

Необходимо иметь в виду, что реологические характеристики могут зависеть от различных факторов, например от температуры. В отдельных же случаях – и от условий воздействия. Так, поведение многих жидкостей является неньютоновским. Среди них различают два класса жидкостей. Для первых коэффициент вязкости зависит как

от предыстории, так и от состояния сдвига в образце. Для вторых коэффициент вязкости зависит только от мгновенного состояния сдвига. К первым относят расплавы полимеров, в которых коэффициент вязкости уменьшается с увеличением напряжения или скорости сдвига. Поведение неньютоновских жидкостей описывается как эмпирически, так и в рамках различных нелинейных теорий [12].

2.2. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Поведение газов и жидкостей в процессе переработки материалов характеризуется системой уравнений, в которую входят:

- 1) термическое уравнение состояния;
- 2) тепловое уравнение состояния;
- 3) уравнение непрерывности;
- 4) уравнение движения;
- 5) уравнение энергии.

Совместно с уравнениями, описывающими зависимость коэффициентов переноса от температуры и плотности, эти уравнения дают замкнутую систему, дополнив которую начальными и граничными условиями, можно решать достаточно широкий круг задач.

Согласно положениям термодинамики [13], состояние выражает зависимость равновесных внутренних параметров e_k от внешних параметров a_i и температуры T : $e_k = f(a_1, a_2, \dots, a_n, T)$, если $e_k = U$, где $U = U(a_1, a_2, \dots, a_n, T)$ – внутренняя энергия.

При изменении n внешних параметров работа системы W , выражаемая через сопряженные с внешним параметром обобщенные силы A_i , равна

$$\delta W = \sum A_i da_i.$$

Аналогично, для "термической работы" теплоты

$$\delta Q = T dS. \quad (2.7)$$

Здесь температура T играет роль обобщенной силы, а энтропия S – роль обобщенной координаты.

Если внутренним параметром e_k является сопряженная внешнему параметру a_i обобщенная сила A_i , т. е. $e_k = A_i$, то получается система термических уравнений состояния:

$$A_i = A_i(a_1, a_2, \dots, a_n, T); i = 1, 2, \dots, n. \quad (2.8)$$

В случае простой системы $i = 1$:

$$A = A(a, T)$$

и, если $A = p$ и $a = U$, то термическое уравнение будет иметь вид:

$$f(p, V, T) = 0,$$

а тепловое

$$U = U(V, T).$$

Для идеального газа термическим является уравнение Менделеева – Клапейрона

$$pV = \nu RT, \quad (2.9)$$

где $R = 8314$ Дж/(кмоль·К); ν – число молей,

а для реальных газов уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$(p + a/V^2)(V - e) = RT;$$

a и e – постоянные Ван-дер-Ваальса.

Свойства жидкостей описываются эмпирическим уравнением Тэта, которое в интегральной форме имеет вид

$$V(T, p) = V(T, 0)[1 - (1/n)\ln(1 + p/B)], \quad (2.10)$$

где n – постоянная; B – функция температуры, задаваемая в табличной форме.

Это уравнение применимо к различным жидкостям (воде, растворам солей и др.) в широком интервале давлений (до 100 МПа) и температур [14].

Поведение твердых тел подчиняется уравнению состояния Дебая:

$$p = -\partial U_0 / \partial V + \gamma (U_D / V),$$

где U_0 – внутренняя энергия при 0 К; U_D – внутренняя энергия колебаний решетки в приближении Дебая; γ – постоянная Грюнайзена.

Совокупность термического и теплового уравнений состояний позволяет найти различные термические и калорические свойства. К калорическим свойствам относят теплоемкости и скрытые теплоты.

Удельные молярные теплоемкости идеальных газов при $V = \text{const}$ и $p = \text{const}$ выражаются через число степеней свободы i их молекул

$$\tilde{C}_V = (i/2)R \text{ и } \tilde{C}_p = (i+2)R/2,$$

а их отношение представляет собой показатель адиабаты Пуассона:

$$\gamma = \tilde{C}_p / \tilde{C}_V. \quad (2.11)$$

Классическая теория теплоемкости твердых тел приводит к выводу, что $C_V = 3R$ для простых твердых тел. Уточненная квантовая теория теплоемкости была построена Дебаем и Эйнштейном [15].

Фазовые переходы первого рода (плавление, испарение и др.) сопровождаются поглощением или выделением скрытой теплоты: $Q = T(S'' - S')$, где S' и S'' энтропии исходной и конечной фаз соответственно.

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса описывает изменение температуры фазового перехода с изменением давления

$$dT/dp = T(v'' - v')/\lambda,$$

где λ – теплота фазового перехода на единицу массы или моль; v' и v'' – объем вещества на единицу массы или моль в исходной и конечной фазах соответственно.

Связь между температурой плавления $T_{пл}$ и температурой кипения $T_{кип}$ дается эмпирическим правилом Лоренца

$$T_{пл}/T_{кип} = k,$$

где k принимает значение 0,72 для неорганических и 0,58 для органических веществ.

Основные и наиболее характерные свойства дисперсных систем связаны со свойствами вещества в поверхностных слоях на границе раздела фаз. Площадь межфазной поверхности в термодинамическом описании играет роль параметра состояния системы. За обобщенную силу, сопряженную с этим параметром, принимают удельную поверхностную энергию (коэффициент поверхностного натяжения) σ . Тогда работа dW по увеличению поверхности (при $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$) на dS равна

$$dW = \sigma dS. \quad (2.12)$$

Коэффициент поверхностного натяжения зависит от температуры.

Межфазное поверхностное натяжение на границе раздела жидкостей $\delta_{ж/ж}$ по правилу Антонова равно разности поверхностных натяжений этих жидкостей (на границах раздела с газом):

$$\sigma_{ж/ж} = \sigma'_{ж/г} - \sigma''_{ж/г},$$

где $\sigma'_{ж/г}$ и $\sigma''_{ж/г}$ — поверхностные натяжения соответственно 1-й и 2-й жидкостей на границе раздела с газом.

При контакте жидкостей с твердыми телами наблюдается разная степень смачивания, характеризуемая краевым углом θ . В соответствии с законом Юнга:

$$\cos \theta = (\sigma_{т/г} - \sigma_{т/ж})/\sigma_{ж/г}, \quad (2.13)$$

где $\sigma_{т/г}$, $\sigma_{т/ж}$, $\sigma_{ж/г}$ — поверхностные натяжения соответственно на границах твердое — газ, твердое — жидкость и жидкость — газ.

Поверхностная энергия приводит к появлению лапласовых давлений $\Delta P_{л}$ на искривленных границах раздела фаз:

$$\Delta P_{л} = \sigma (1/R_1 + 1/R_2), \quad (2.14)$$

где R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны поверхности.

Перечисленные свойства поверхностных слоев приводят к адсорбции, капиллярным явлениям, флотации и другим явлениям, широко используемым в химической технологии [5].

С позиции молекулярной физики свойства газов, жидкостей и твердых тел можно подразделить на две группы: равновесные свойства (например, описываемые уравнением состояния, или описываемые коэффициентами поверхностного натяжения и Джоуля — Томсона) и неравновесные (такие, как вязкость, диффузия и теплопроводность). Выражение для всех макросвойств через молекулярные величины и межмолекулярные силы может быть получено из статистической механики, позволяющей также предсказать значения многих физических величин, для которых отсутствуют экспериментальные данные.

Однако необходимо иметь в виду, что эти теории строятся на различных моделях молекул и применимость их результатов ограничена.

Для многих газов и жидкостей свойства систематизированы в виде баз данных [16].

Большое число необходимых процессов выражается феноменологически в виде линейной взаимосвязи между причиной и следствием.

К таковым в частности относятся следующие законы:

закон теплопроводности Фурье

$$I_Q = -\kappa \text{grad } T; \quad (2.15)$$

закон диффузии Фика

$$I_m = -D \text{grad } c; \quad (2.16)$$

закон внутреннего трения (вязкости) Ньютона

$$F = -\eta \text{grad } u, \quad (2.17)$$

где I_Q и I_m — плотности потоков тепла и массы соответственно; F — сила внутреннего трения; T — температура; c — концентрация вещества; u — скорость потока; κ , D , η — коэффициенты теплопроводности, диффузии и вязкости соответственно.

Для нестационарных полей температур и концентраций в покоящихся средах уравнения (2.15) и (2.16) переходят соответственно в параболические уравнения:

$$\partial T/\partial t = a \nabla^2 T \quad \text{и} \quad \partial c/\partial t = D \nabla^2 c,$$

где $a = \kappa/c_p \rho$ — коэффициент температуропроводности; κ — коэффициент теплопроводности; c_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении; ρ — плотность.

В основное уравнение гидродинамики — уравнение Навье — Стокса в качестве характеристики вещества входит коэффициент кинематической вязкости $\nu = \eta/\rho$. Интересно отметить, что все три коэффициента переноса D , α , ν имеют одну и ту же размерность $\text{м}^2/\text{с}$.

При наличии нескольких явлений переноса, протекающих одновременно, возникают новые эффекты, описываемые дополнительными членами в феноменологических уравнениях и характеризующиеся своими коэффициентами, например термодиффузии. Последовательное описание подобных эффектов дается термодинамикой необратимых процессов.

2.3. АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При рассмотрении упругих колебаний и волн в различных системах выделяют предельный случай, когда можно пренебречь волновым характером явлений вследствие их большой скорости распространения и малых размеров системы. Тогда систему описывают как колебательную с сосредоточенными (т.е. не зависящими от координат) параметрами: массой m , коэффициентом упругости k , сопротивлением R_{μ} [17].

Простейшей колебательной системой служит гармонический осциллятор — масса m , закрепленная на пружине с коэффициентом упругости k (рис. 2.1). Дифференциальное уравнение собственных колебаний в

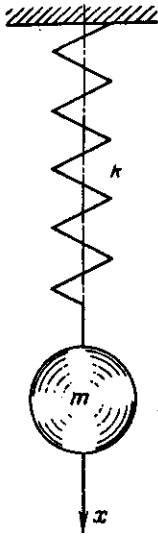


Рис. 2.1. Гармонический осциллятор

такой одномерной линейной недиссипативной системе имеет вид:

$$m(d^2x/dt^2) + kx = 0, \quad (2.18)$$

а его решением является уравнение гармонических колебаний

$$x = A \sin(\omega_0 t + \varphi), \quad (2.19)$$

где ω_0 – круговая частота собственных колебаний, выражаемая через параметры (k и m) колебательной системы: $\omega_0 = (k/m)^{0,5}$; x – смещение; A – амплитуда колебаний; φ – начальная фаза.

Введя податливость C_M , обратную упругости k , запишем:

$$\omega_0 = (mC_M)^{-0,5}. \quad (2.20)$$

Свойства диссипативных колебательных систем характеризуются логарифмическим декрементом:

$$\theta = \delta T, \quad (2.21)$$

где T – период колебаний; и добротностью

$$Q = \pi / \delta T = \omega_0 / 2\delta = \omega_0 m / R_M. \quad (2.22)$$

В связанных системах отдельные осцилляторы взаимодействуют, например, через упругие элементы. Колебательная система в целом будет иметь некоторое число степеней свободы и число нормальных мод колебаний с определенными собственными частотами.

При распространении малых возмущений в упругой среде можно линеаризовать уравнения переноса [18]. В адиабатическом приближении давление P является функцией только плотности ρ и их связь можно представить в виде

$$\partial P / \partial \vec{\Gamma} = c_0^2 (\partial \rho / \partial \vec{\Gamma}), \quad (2.23)$$

где $c_0 = (\partial P / \partial \rho)^{0,5}_S$ – скорость звука.

Используя термодинамические соотношения, выражение для скорости звука можно переписать так:

$$c_0 = \sqrt{\gamma (\partial P / \partial \rho)_T}, \quad (2.24)$$

где $\gamma = c_p / c_v$ – показатель адиабаты Пуассона.

Для идеального газа эта формула может быть записана в виде

$$c_0 = \sqrt{\gamma (RT/M)}, \quad (2.25)$$

где R – универсальная газовая постоянная; M – молекулярная масса.

Для жидкостей уравнение (2.24) можно переписать, введя модуль объемной упругости κ

$$c_0 = (\kappa / \rho)^{0,5}. \quad (2.26)$$

Линеаризованное уравнение непрерывности совместно с уравнением (2.23) приводит к волновому уравнению:

$$\partial^2 \rho / \partial t^2 = c_0^2 [(\partial / \vec{\Gamma}) (\partial \rho / \partial \vec{\Gamma})]. \quad (2.27)$$

Решение этого уравнения описывает плоскую гармоническую волну, распространяющуюся по координате z :

$$\rho = \rho_0 [1 + \Phi_0 \sin(2\pi / \lambda) (z - c_0 t)], \quad (2.28)$$

где $\rho_0 \Phi_0$ – амплитуда волны; λ – длина волны.

Таким образом, скорость звука является одной из основных термодинамических характеристик системы при рассмотрении процесса распространения колебаний. Из формул (2.25) и (2.26) следует, что при сделанных допущениях скорость звука в жидкостях и газах зависит от их свойств и температуры. Акустические свойства веществ характеризуются также так называемым удельным акустическим сопротивлением, равным $\rho_0 c_0$.

При более строгой постановке задачи следует учитывать поглощение энергии в волновом процессе, так как циклическая деформация является необратимой. Необратимость приводит к дисперсии – зависимости скорости звука от частоты. Основные факторы, вызывающие эффект необратимости, следующие: вязкость, теплопроводность, диффузия, химические реакции и конечность времени обмена энергией между различными степенями свободы молекул [19].

Для получения линеаризованной системы дифференциальных уравнений каждую макроскопическую величину записывают в виде суммы двух членов, один из которых соответствует невозмущенной величине, и другой – возмущению. Например, плотность записывают в виде

$$\rho = \rho_0 (1 + \Phi), \quad (2.29)$$

где Φ – возмущение плотности.

После подстановки подобных выражений в уравнение переноса получают однородную линейную систему дифференциальных уравнений для возмущений. Решение этой системы записывается как суперпозиция гармонических волн различных частот ν . Тогда, например, возмущение плотности имеет вид:

$$\Phi = \Phi_0 \exp[j(\alpha z - 2\pi \nu t)], \quad (2.30)$$

где Φ_0 – амплитуда возмущения плотности; $\alpha = 2\pi / \lambda + j\kappa$ – комплексное волновое число; κ – коэффициент поглощения.

Приближенно величину коэффициента поглощения в результате процессов переноса характеризуют суммой коэффициентов, обуслов-

ленных каждым процессом:

$$\kappa = \kappa_{\eta} + \kappa_{\lambda} + \kappa_D,$$

где κ_{η} , κ_{λ} , κ_D — коэффициенты поглощения звука, обусловленных вязкостью, теплопроводностью и диффузией соответственно. Выражения для этих коэффициентов, а также поглощения, вызванного химическими реакциями, приводятся в работах [18, 19].

Дисперсия звука вызывается различными причинами, наиболее важными из них являются релаксация, вязкость и избирательный резонанс. В газах дисперсия вызывается в основном релаксационными явлениями. При достаточно низких частотах изохорическая теплоемкость газа принимает значение, равное сумме молекулярных теплоемкостей, учитывающих внешние и внутренние степени свободы газа. В соответствии с выводами релаксационной теории (Кнезер, Л.И.Мандельштам, М.А.Леонтович и др. [19]) скорость звука зависит от времени релаксации молекул.

Релаксационные процессы обуславливают дополнительные потери акустической энергии.

Для расчета акустических свойств жидкостей широкое применение находит правило Рао [20], согласно которому

$$c^{1/3} v_m = R, \quad (2.31)$$

где c — скорость звука; v_m — молекулярный объем; R — молекулярная скорость звука.

В границах какого-либо гомологического ряда существует линейная связь между молекулярной скоростью звука R и молярной рефракцией, молекулярной вязкостью, молекулярным магнитным вращением, парахором и другими физико-химическими свойствами. В большинстве смесей, включая и такие, компоненты которых образуют химические соединения, хорошо выполняется правило аддитивности

$$R = nR_1 + (1 - n)R_2, \quad (2.32)$$

где R_1 , R_2 — молекулярные скорости соответственно в смеси, первом и втором компонентах; n — молярная доля первого компонента

Использование уравнений (2.31) и (2.32) приводит к следующей формуле для расчета скорости звука в бинарной смеси:

$$c = [c_1^{1/3} v \rho / \rho_1 + c_2^{1/3} (1 - v) \rho / \rho_2]^2, \quad (2.33)$$

где v — массовая доля первого компонента; ρ , ρ_1 , ρ_2 — плотности соответственно смеси, первого и второго компонентов; c_1 и c_2 — скорости звука в компонентах.

Изотропные твердые тела обладают как объемной упругостью, так и упругостью формы. Поэтому в них возможны как продольные волны, так и поперечные. К особым типам волн относят поверхностные волны.

Во многих случаях обрабатываемые среды можно представить моделью, состоящей из трех фаз: жидкой, твердой и газообразной. Средняя скорость звука $c^{(3)}$ в такой среде равна

$$c^{(3)} = (\rho^{(3)} k^{(3)})^{-0,5}, \quad (2.34)$$

где $\rho^{(3)}$ и $k^{(3)}$ — соответственно средняя плотность и средняя сжима-

емость, которые зависят от относительных объемов фаз:

$$\rho^{(3)} = n_1 \rho_1 + n_2 \rho_2 + n_3 \rho_3; \quad (2.35)$$

$$k^{(3)} = n_1 k_1 + n_2 k_2 + n_3 k_3, \quad (2.36)$$

где $n_1 + n_2 + n_3 = 1$; $n_1 = V_1/V$; $n_2 = V_2/V$; $n_3 = V_3/V$ — относительные объемы жидкости, твердых частиц и газа соответственно; V_i — объем i -й компоненты; V — суммарный объем; ρ_i — плотность компонент.

Из формул (2.34) — (2.36) можно получить выражение для определения скорости звука в двухфазных дисперсных системах (суспензиях, эмульсиях, пористых телах и др.):

$$1/c^2 = n_2 \rho / \rho_1 c_1^2 + n_2 \rho / \rho_2 c_2^2, \quad (2.37)$$

где ρ_1 и ρ_2 — соответственно плотности жидкости и дисперсных частиц; ρ — плотность системы; c_1 и c_2 — скорости звука в жидкости и твердых частицах соответственно.

Резонансное поведение элементов дисперсных систем существенно влияет на величины скорости звука и поглощения. Характерными являются заполненные газом элементы объема пористых сред — паро-газовые пузырьки в жидкостях, которые в акустическом отношении ведут себя как резонаторы Гельмгольца.

Резонатор Гельмгольца (рис. 2.2) представляет собой сосуд объемом V , связанный с окружающим пространством горлом длиной l и площадью сечения S . При возбуждении в окружающем пространстве звука

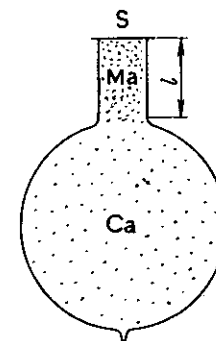


Рис. 2.2. Акустический резонатор Гельмгольца

с длиной волны $\lambda \gg V^{1/3}$, масса газа в горле колеблется, вызывая деформации газа в объеме V ; при этом газ ведет себя подобно упругой пружине и резонансная частота равна

$$f_p = (c/2\pi)(S/RV)^{0,5}. \quad (2.38)$$

Расчет двух и более резонаторов в сложной системе вплоть до пористого тела может быть проведен методом электрических аналогий [17]. В зависимости от связей резонаторов, их свойств и других колебательных элементов в системе, последняя будет иметь различные частотные характеристики. Пузырек газа радиусом r в жидкости имеет

резонансную частоту

$$f_p = (1/2\pi r) [3\gamma (P_r + 2\sigma/r)/\rho]^{0,5} \quad (2.39)$$

где $\rho_{ж}$ и ρ_r — соответственно плотности жидкости и газа; γ — показатель адиабаты; P_r — давление газа в пузырьке; σ — коэффициент поверхностного натяжения.

2.4. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Электромагнитное поле в изотропных средах характеризуется системой дифференциальных уравнений Максвелла:

$$\text{rot } \vec{H} = \vec{J} + \partial \vec{D} / \partial t; \quad \text{rot } \vec{E} = -\partial \vec{B} / \partial t; \quad (2.40)$$

$$\text{div } \vec{B} = 0; \quad (2.42)$$

$$\text{div } \vec{D} = \rho_3; \quad (2.43) \quad \vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E}; \quad (2.44) \quad \vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H}; \quad (2.45)$$

$$\vec{J} = \gamma (\vec{E} + \vec{E}^{\text{стор}}); \quad (2.46) \quad \omega = 0,5 (\vec{E} \cdot \vec{D} + \vec{H} \cdot \vec{B}), \quad (2.47)$$

где \vec{E} , \vec{H} и \vec{D} , \vec{B} — векторы, характеризующие соответственно напряженности и индукции электрических и магнитных полей; \vec{J} — представляет собой вектор плотности тока; ρ_3 — объемная плотность электрических зарядов; ω — объемная плотность энергии; $\vec{E}^{\text{стор}}$ — напряженность стороннего электрического поля. Макроскопические электромагнитные свойства вещества характеризуют три величины: ϵ — диэлектрическая проницаемость, μ — магнитная проницаемость; γ — коэффициент электропроводности [21].

Система уравнений (2.40) — (2.47) макроскопической электродинамики позволяет найти однозначное решение конкретной задачи при наличии краевых (начальных и граничных) условий. В зависимости от поведения во времени характеристик электромагнитного поля различают частные случаи. В статических полях (электростатическое и магнитостатическое поля) напряженности полей не зависят от времени, т. е. в вышеприведенных уравнениях выполняется условие вида $\partial(\dots)/\partial t = 0$. Кроме того, электростатический случай характеризуется дополнительным равенством $\vec{J} = 0$, в отличие от стационарного, когда $\vec{J} = \text{const}$. Медленно изменяющиеся во времени поля называют квазистационарными.

Особое значение имеют поля, гармонически изменяющиеся во времени:

$$\vec{E} = \vec{E}_m \exp j \omega t; \quad (2.48)$$

$$\vec{H} = \vec{H}_m \exp j (\omega t + \nu)$$

где ν — угол фазового сдвига.

Вещества, в которых $\gamma = 0$, относят к совершенным диэлектрикам. Если также положить, что диэлектрик однороден и $\rho_3 = 0$, то путем простейших операций векторного анализа система уравнений (2.40) — (2.45) приводится к волновым уравнениям:

$$\nabla^2 \vec{H} = (1/c^2) (\partial^2 \vec{H} / \partial t^2); \quad (2.49)$$

$$\nabla^2 \vec{E} = (1/c^2) (\partial^2 \vec{E} / \partial t^2);$$

где $c = (\epsilon \mu)^{-0,5}$ — фазовая скорость распространения электромагнитных волн в совершенном диэлектрике.

При гармоническом изменении поля с круговой частотой ω в несовершенных диэлектриках, обладающих электропроводностью ($\gamma > 0$) и замедленными механизмами поляризации, происходящими с рассеянием энергии, вводится комплексная диэлектрическая проницаемость, равная

$$\epsilon = \epsilon - j \gamma'_a / \omega = \epsilon_0 (\epsilon' - j \epsilon''), \quad (2.50)$$

где γ'_a — удельная активная электропроводность на данной частоте, учитывающая как сквозную проводимость, так и активные составляющие поляризационных токов; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — диэлектрическая постоянная; ϵ' и ϵ'' — составляющие комплексной диэлектрической проницаемости.

Отношение составляющих комплексной диэлектрической проницаемости характеризует потери в диэлектрике и выражается в виде тангенса угла диэлектрических потерь δ :

$$\text{tg } \delta = \epsilon'' / \epsilon' = \gamma'_a / \omega \epsilon_0 \epsilon' = \gamma'_a / \omega \epsilon. \quad (2.51)$$

Одно и то же вещество при разных частотах электромагнитных процессов может обладать различной активной (γ'_a) и емкостной ($\omega \epsilon$) проводимостью. В зависимости от величины их отношения, равного $\text{tg } \delta$, принято называть вещества: реальными диэлектриками на данной частоте, если $\text{tg } \delta < 0,01$; техническими проводниками при $\text{tg } \delta > 100$ и полупроводниками в промежуточных случаях ($0,01 < \text{tg } \delta < 100$). Иногда классификацию проводят только по величине проводимости: при $\gamma > 10^{-10}$ См/м — проводники, $\gamma < 10^{-10}$ См/м — изоляторы, а при условии $10^{-10} < \gamma < 10^4$ — полупроводники.

К проводникам первого рода относят металлы, в которых электрический ток обусловлен электронной проводимостью

$$\vec{J} = q_e n \vec{v} = \rho_3 \vec{v}, \quad (2.52)$$

где q_e — величина заряда электрона; n — объемная концентрация электронов проводимости; ρ_3 — объемная плотность зарядов; \vec{v} — средняя скорость направленного движения зарядов.

Для одновалентных металлов $n = 10^{28} - 10^{29}$ м⁻³ и при плотности тока до 10^7 А/м² скорость $v < 0,01$ м/с. Коэффициент электропроводности металлов зависит от температуры:

$$\gamma = \gamma_0 (1 + \alpha t), \quad (2.53)$$

где t — температура в °С; γ_0 — электропроводность при 0 °С; α — температурный коэффициент электропроводности; при $0 \leq t \leq 100$ °С он равен $(3,3 - 6,2) \cdot 10^{-3}$ град⁻¹.

У некоторых металлов, их сплавов и соединений при температурах, близких к абсолютному нулю, наблюдается сверхпроводимость ($\gamma \rightarrow \infty$)

В проводниках второго рода, например электролитах, электрический ток обусловлен перемещением ионов и плотность тока равна

$$\vec{J} = \rho_+ \vec{v}_+ + \rho_- \vec{v}_-, \quad (2.54)$$

где ρ_+ , ρ_- и \bar{v}_+ , \bar{v}_- — объемные плотности и средние скорости положительных и отрицательных ионов соответственно.

С ростом температуры число диссоциированных молекул увеличивается, что приводит к повышению проводимости электролита. В отличие от электронной проводимости, при ионной возникает перенос вещества на электроды.

На границе соприкосновения различных фаз (например, металл — электролит) возникает пространственное распределение электрических зарядов в виде так называемого двойного электрического слоя. Разделение зарядов может вызываться различными причинами: переходом ионов из электрода в раствор (или наоборот) — ионный двойной электрический слой; специфической адсорбцией ионов на поверхности электрода — адсорбционный слой; ориентацией полярных молекул растворителя и поверхности электрода — ориентационный слой. Во всех случаях двойной слой электронейтрален.

Ионы раствора, образующие внешний двойной электрический слой, подвержены действию сил электрического поля зарядов на металле, а также дезориентирующих сил теплового движения. В результате этого ионы притягиваются частично к поверхности, образуя вблизи электрода слой Гельмгольца, и частично диффузно располагаются в пространстве в виде слоя Гуи [2].

Условно к проводникам второго рода можно отнести ионизированный газ — плазму. В общем случае в плазме встречаются три компоненты: свободные электроны, положительные ионы и нейтральные атомы (или молекулы) [22]. Разноименные электрические заряды в плазме обеспечивают ее квазинейтральность. Одной из характеристик плазмы является так называемый дебаевский радиус, см:

$$R_D \approx 7 (T/n)^{0,5}, \quad (2.55)$$

где T — температура плазмы; n — объемная плотность зарядов в 1 см^3 , характеризующая геометрический размер области квазинейтральности.

Сила электрического тока в пролупроводниках зависит от движения электронов и дырок, она определяется из уравнения:

$$\vec{I} = (q_e n \mu_n + q_p p \mu_p) \vec{E}, \quad (2.56)$$

где n и p — концентрация электронов и дырок; μ_n и μ_p — подвижности электронов и дырок.

Величина, стоящая в скобках в формуле (2.56), представляет собой удельную электропроводность полупроводника, она зависит от температуры:

$$\gamma = \gamma_0 \exp(-\Delta W/kT), \quad (2.57)$$

где ΔW — ширина запрещенной зоны, составляющая для собственных полупроводников порядка 1 эВ, а для примесных — 0,01 эВ.

Рассмотрим несколько подробнее свойства диэлектриков и магнетиков [23, 24].

В диэлектриках практически отсутствуют свободные электрические заряды, и наложение электрического поля приводит к их поляризации. Для количественной оценки вводится понятие диполя с электрическим моментом

$$\vec{p}_3 = q \vec{l}, \quad (2.58)$$

где q — заряд; \vec{l} — плечо диполя.

Поляризация характеризуется вектором, суммирующим электрический момент единицы объема

$$\vec{P} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \Delta p_3 / \Delta V = \sum_{i=1}^n q_i \vec{l}_i, \quad (2.59)$$

где Δp_3 — электрический момент единицы объема ΔV ; n — число элементарных диполей в единице объема.

Вектор поляризации \vec{P} связан с векторами \vec{D} и \vec{E} следующим образом:

$$\vec{P} = \vec{D} - \epsilon_0 \vec{E}; \quad (2.60)$$

кроме того,

$$\vec{P} = \chi_3 \epsilon_0 \vec{E}; \quad (2.61)$$

где χ_3 — электрическая восприимчивость; $\epsilon = 1 + \chi_3$.

Различают поляризацию: электронную, связанную со смещением электронов относительно ядер; ионную, связанную со смещением отрицательных и положительных ионов кристаллической решетки, и ориентационную, происходящую в диэлектрике, молекулы которого обладают собственным дипольным моментом. Процесс поляризации характеризуется временем релаксации. Различные времена релаксации для разных механизмов поляризации приводят к частотной зависимости диэлектрических характеристик материалов. Например, на рис. 2.3 показана частотная зависимость диэлектрической проницаемости с указанием вкладов отдельных видов поляризации.

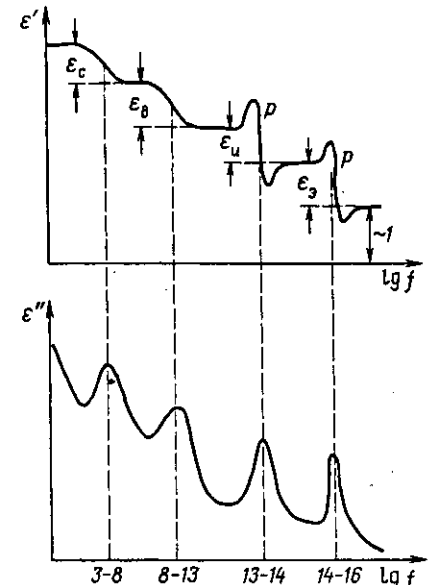


Рис. 2.3. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости:

ϵ' — действительная; ϵ'' — мнимая часть; ϵ_c , ϵ_d , ϵ_u , ϵ_3 — вклады составляющих: структурной, дипольной, ионной и электронной соответственно; p — области резонансов

Электрический момент ряда кристаллов возникает при приложении к ним механического напряжения. Это явление, открытое братьями Кюри в 1880 г., называется прямым пьезоэлектрическим эффектом. Если же к таким кристаллам приложить электрическое поле, то они деформируются – обратный пьезоэлектрический эффект, для которого $\delta_j = d_{ij} E_i$.

Большое значение в технике приобрели искусственно синтезируемые пьезокерамические материалы: титанат бария, титанаты-цирконаты свинца (ПТС) и другие, имеющие пьезомодули d_{ij} на два порядка больше по сравнению с кварцем.

Выделяют особый класс диэлектриков, называемых электретами [25]. Это твердые диэлектрики, которые в результате предварительной обработки становятся электрически поляризованными, т.е. у которых в течение длительного времени обнаруживается внешний электрический момент. Качество электретов характеризуют численным значением поверхностной плотности зарядов и их стабильностью во времени. Хорошие электреты образуются из поливинилацетата, полиамидных смол и др.; среднего качества – из серы. Поверхностная плотность электрического заряда керамических электретов достигает значений 10^{-4} Кл/см².

Магнетики делятся на диа-пара- и ферромагнетики. Количественной характеристикой магнетиков является вектор намагниченности \vec{M} (аналогичный вектору поляризации \vec{P} диэлектриков), определяемый выражением

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} = (\mu - 1) \vec{H} = \vec{B} / \mu_0 - \vec{H}, \quad (2.62)$$

где χ_m – магнитная восприимчивость вещества; μ – магнитная проницаемость вещества; $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м – магнитная постоянная, \vec{H} и \vec{B} – соответственно вектора напряженности и индукции магнитного поля.

Индукция магнитного поля в магнетике описывается выражением

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}). \quad (2.63)$$

Вектор \vec{M} определяется как магнитный момент единичного объема вещества.

У диамагнетиков (водород, инертные газы и др.) $\mu < 1$. Для парамагнетиков (кислород, оксид азота, соли редкоземельных металлов, соли железа, кобальта и никеля и др.) $\mu > 1$. Ферромагнетики (Fe, Ni, Co и их сплавы, сплавы хрома и марганца, Cd) имеют магнитную проницаемость $\mu \gg 1$. Магнитная проницаемость ферромагнетиков нелинейно зависит от напряженности внешнего поля. Кривая намагничивания $B(H)$ ферромагнетиков имеет вид характерной петли гистерезиса, по ширине которой различают материалы магнитомягкие (электротехнические стали) и магнитожесткие (постоянные магниты). При определенных значениях напряженности поля индукция достигает насыщения.

При увеличении температуры ферромагнетика намагниченность его уменьшается, а при достижении некоторой критической температуры T_c (точки Кюри) он превращается в парамагнетик.

С намагничиванием ферромагнетиков происходит изменение их формы – магнитоэлектричество. Значительным магнитоэлектрическим эффектом обладают сплавы, содержащие кобальт, например пермендюр (49% Co, 2% V, остальное Fe).

До сих пор были рассмотрены электрофизические свойства однородных систем, тогда как на практике чаще встречаются системы неоднородные или системы более сложные: молекулярные растворы и растворы высокомолекулярных соединений, высокодисперсные и грубодисперсные гетерогенные системы.

Строгое теоретическое решение для определения диэлектрической и магнитной проницаемости, электропроводности и других свойств подобных систем возможно только в двух случаях [26].

В первом случае частицы одного компонента представляют собой пластины (или цилиндры), плоскости которых параллельны направлению поля. Тогда для двух компонент 1 и 2, заполняющих части объема p и $q=1-p$, диэлектрическая проницаемость равна

$$\epsilon = p\epsilon_1 + q\epsilon_2. \quad (2.64)$$

Во втором случае пластины одного компонента перпендикулярны направлению поля и

$$1/\epsilon = p/\epsilon_1 + q/\epsilon_2. \quad (2.65)$$

Кроме того, случай пластин, составляющий некоторый угол с полем, может быть сведен к этим двум путем разложения поля на нормальную и тангенциальную компоненты.

Винер, Лихтенеккер и др. [27] предложили полуэмпирические формулы для различных смесей. Для двухкомпонентных смесей выполняются два предельных неравенства $\epsilon_{\min} < \epsilon_{\text{смеси}} < \epsilon_{\max}$ и $\text{tg } \delta_{\min} < \text{tg } \delta_{\text{смеси}} < \text{tg } \delta_{\max}$ [28].

Следует также отметить особый класс веществ – магнитные жидкости [29], которые представляют собой искусственные жидкие среды, обладающие одновременно намагниченностью и текучестью. Находясь в магнитном поле, они приобретают магнитный момент, лишь на порядок меньший магнитного момента твердых магнетиков. С помощью внешнего магнитного поля можно управлять свойствами и поведением магнитных жидкостей, что открывает новые возможности в химической технологии.

2.5. ОПТИЧЕСКИЕ И РАДИАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

В феноменологической электромагнитной теории света [30] среда характеризуется макроскопическими величинами, в том числе рассмотренными ранее материальными константами: ϵ , μ , γ и др. Описание среды с помощью величин, не зависящих от поля, справедливо только при достаточно слабых полях. Явления, не подчиняющиеся подобным закономерностям, описываются в рамках нелинейной оптики [31]. С уменьшением длины волны начинает проявляться квантовая природа электромагнитных волн и веществ.

Основной оптической характеристикой вещества является комплексный показатель преломления

$$\underline{n} = n - jk; \quad (2.66) \quad n = c_0/c, \quad (2.67)$$

где $n = c_0/c$ — показатель преломления, равный отношению скорости света в вакууме c_0 к скорости света в веществе c ; k — коэффициент поглощения света.

Из соотношения Максвелла

$$n = (\epsilon)^{0,5} = (\epsilon' - j\epsilon'')^{0,5} \quad (2.68)$$

следуют формулы

$$\epsilon' = n^2 - k^2, \epsilon'' = 2nk; |\epsilon| = [(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2]^{0,5} = n^2 + k^2;$$

$$\operatorname{tg} \delta = \epsilon''/\epsilon' = 2nk/(n^2 - k^2),$$

дающие связь между электрическими и оптическими характеристиками материалов. В то же время n связан со свойствами вещества (молекулярной массой M и плотностью ρ) через мольную рефракцию

$$R_M = [(n^2 - 1)/(n^2 + 2)] (M/\rho). \quad (2.69)$$

Реальные материалы могут быть оптически анизотропными и неоднородными. Оптическая неоднородность сред обусловлена сложной зависимостью диэлектрической проницаемости от пространственных координат. Оптические свойства дисперсных систем определяются совокупностью четырех факторов: рассеяние света на отдельных частицах (рассеивателях), когерентным электромагнитным взаимодействием рассеивателей, интерференцией рассеянного света и некогерентным взаимным облучением частиц рассеянным ими светом [30].

Оптические свойства отдельных рассеивателей характеризуются поперечными сечениями поглощения α_0 и рассеяния σ_0 , а также амплитудной матрицей рассеяния $m_0(l, l_0)$, связывающей комплексные амплитуды напряженностей падающей $\vec{E}(l_0)$ и рассеянной $\vec{E}'(l)$ волн соотношением

$$\vec{E}(l) = m_0(l, l_0) \vec{E}'(l_0).$$

Связь между α_0 , σ_0 и $m_0(l, l_0)$ зависит от отношения характерного размера частицы к длине волны Γ/λ . Как правило, эти величины нормируют на единицу объема или массы

$$\alpha = \alpha_0/V; \sigma = \sigma_0/V; m = m_0(l, l_0)/V,$$

а связь между ними рассматривают, вводя безразмерный параметр R/λ ; R — расстояние между частицами.

Эффекты многократного рассеяния света определяются свойствами среды в виде величины $\beta = \alpha/\sigma$ и электрической матрицы рассеяния $D_{ij}(l, l_0)$, связанной с матрицей $m(l, l_0)$ и характеристикой оптической толщины

$$\tau = (\alpha + \sigma)L,$$

где L — характеристический геометрический размер.

При малости эффектов многократного рассеяния справедлив закон Бугера — Ламберта — Бера

$$I = I_0 \exp(-\tau), \quad (2.70)$$

где I и I_0 — соответственно интенсивности прошедшего и падающего света.

Оптическая толщина связана с коэффициентом пропускания (прозрачностью) T соотношением $\tau = -\ln T$ и с его оптической плотностью $D = -\lg T$ соотношением $D = 0,434 \tau$.

Оптические свойства дисперсных сред определяются зависимостью β от размера частиц. Так, при $r \approx \lambda$ отражательная способность дисперсной среды достигает максимума и ее спектральная характеристика стирается, а при $r \gg \lambda$ или $r \ll \lambda$ отражательная способность резко падает, но ее спектральная зависимость усиливается.

Отражательная R , поглощательная B и пропускательная D способности (или коэффициенты) для тел связаны в соответствии с законом сохранения энергии соотношением

$$R + B + D = 1.$$

Тело называется абсолютно черным, если $B = 1$. Перечисленные характеристики сложным образом зависят от длины волны.

В области высокоэнергетических взаимодействий на первый план выступают индивидуальные свойства атомов, молекул, ядер [32, 33]. Свойства атомов характеризуют величиной заряда ядра Ze (e — элементарный заряд, Z — атомный номер). Размеры атома определяются его электронной оболочкой. Порядок величин линейных размеров атома 10^{-8} см, поперечного сечения 10^{-16} см² и объема 10^{-24} см³. Масса атома равна произведению его массового числа на атомную единицу массы $M_a = M \cdot 1,66 \cdot 10^{-27}$ кг. Энергия связи электронов в атоме

$$W_0(Z) = E_1(Z) + E_2(Z) + \dots + E_Z(Z)$$

представляет собой энергию последовательного отрыва его электронов: первого $E_1(Z)$, второго $E_2(Z)$ и т.д. Для не очень легких атомов энергия связи равна $15 Z^{7/3}$ эВ. Переход атома с одного энергетического уровня E_i на другой E_k носит дискретный характер и может сопровождаться излучением или поглощением фотона с энергией

$$h\nu = E_i - E_k, \quad (2.71)$$

где h — постоянная Планка; ν — частота.

Состояние атомов характеризуют с помощью волновых функций Ψ_{nlm_s} , зависящих от координаты r , и определяют набором квантовых чисел (главного n , азимутального l , магнитного квантового m_l и спинного m_s).

Набор четырех квантовых чисел определяет состояние атома и спектральные характеристики его излучения и поглощения. Принцип Паули позволяет объяснить строение электронных оболочек и слоев атома и дать основу Периодической системы.

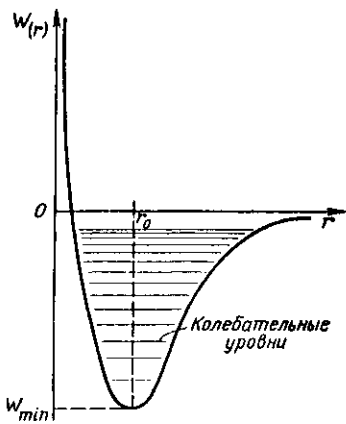


Рис. 2.4. Энергетические уровни молекулы

Взаимодействие внешних электронов атомов (или групп атомов) приводит к химической связи между ними. Энергия взаимодействия между атомами в молекуле $W(r)$ имеет характерный вид кривой с минимумом, соответствующим энергии диссоциации (рис. 2.4). Энергетические уровни W_n дискретны и имеют электронную $W_{эл}$, колебательную $W_{кол}$ и вращательную $W_{вр}$ составляющие:

$$W = W_{эл} + W_{кол} + W_{вр}. \quad (2.72)$$

Разность энергии между наиболее низким и первым возбужденным состоянием составляет 2 – 10 эВ для электронных переходов, 0,2 – 2 эВ для колебательных и 10^{-5} – 10^{-3} эВ для вращательных энергий. Этим переходам соответствует сложная индивидуальная структура молекулярных спектров, причем для каждой линии выполняется условие частот Бора (2.71).

Свойства ядер определяются взаимодействием нуклонов (протонов и нейтронов) в ядре. Каждое атомное ядро характеризуется определенным количеством нуклонов:

$$A = N + Z, \quad (2.73)$$

где N и Z – соответственно число нейтронов и протонов.

Ядра с одинаковыми числами Z , но различными N называют изотопами, с одинаковыми числами N , но различными Z – изотонами, а с одинаковыми числами A и различными Z – изобарами. Радиус ядра приблизительно определяется выражением, см:

$$R \approx 1,3 \cdot 10^{-13} A^{1/3}. \quad (2.74)$$

Подобно атомам ядра обладают дискретными спектрами энергетических состояний. Ядро, приведенное из основного состояния в возбужденное, за время порядка 10^{-14} – 10^{-16} с самопроизвольно возвращается в состояние с минимальной энергией (основное состояние) с излучением γ -квантов. Разность между энергетическими уровнями ядра составляет 0,1 – 1 МэВ.

Разность между полной энергией свободных протонов и нейтронов и полной энергией построенного из них ядра дает энергию связи:

$$E_{св} = (ZM_p + NM_n)c^2 - M_яc^2 = c^2 \Delta M,$$

где $M_p, M_n, M_я$ – соответственно масса протона, нейтрона и ядра; ΔM – дефект массы.

Обычно энергию связи относят к числу нуклонов

$$f = E_{св}/A.$$

Эта удельная энергия на один нуклон составляет порядка 7 – 8 МэВ. Ядро, наряду с протоном, нейтроном и другими элементарными частицами, обладает спином, кроме того его характеризуют магнитным и электрическим моментами.

Различают стабильные и нестабильные ядра. Нестабильные ядра распадаются, обуславливая радиоактивность: α , β , γ , протонную, двухпротонную и в виде спонтанного деления. В соответствии с законом радиоактивного распада число активных ядер экспоненциально убывает со временем

$$N(t) = N_0 \exp(-\lambda t), \quad (2.75)$$

где $N(t)$ и N_0 – соответственно число радиоактивных ядер в момент t и $t = 0$; λ – постоянная распада.

Постоянная распада связана с периодом полураспада и средним временем жизни ядер τ

$$T = \ln 2/\lambda \quad \text{и} \quad \tau = 1/\lambda.$$

Активность некоторого препарата равна скорости распада:

$$a = -dN/dt = \lambda N. \quad (2.76)$$

Радиационные свойства вещества проявляются при взаимодействии излучения с веществом.

При прохождении фотонов через среду возможны следующие процессы взаимодействия с веществом: фотоэлектрический эффект, комптоновское (некогерентное) рассеяние, образование электронно-позитронных пар, томпсон-рэлеевское (когерентное) рассеяние, флуоресценция, тормозное излучение, аннигиляционное излучение, когерентное излучение на молекулах, потенциальное (дельбрукковское) рассеяние, томпсоновское рассеяние на ядрах, ядерное резонансное рассеяние, ядерный фотоэффект [33]. Наиболее важными для технологии являются первые три явления.

Фотоэлектрический эффект заключается в таком взаимодействии фотонов со связанным электроном, при котором вся энергия первичного фотона $h\nu$ поглощается атомом и из последнего выбивается электрон с энергией

$$W = h\nu - W_c,$$

где W_c – энергия связи выбитого электрона в атоме.

Образовавшийся в атоме свободный уровень заполняется одним из наружных электронов, при этом энергия возбуждения снимается либо в результате флуоресценции, либо с испусканием так называемых электронов Оже. Последний процесс преобладает в материалах с низким атомным номером.

Вероятность фотоэффекта оценивают величиной эффективного сечения. Понятие эффективного (поперечного) сечения широко используется и для оценок взаимодействий других типов.

Эффективное сечение равно числу актов взаимодействия (например,

число частиц, вылетающих в телесный угол $d\Omega$ данного сорта, с заданной энергией и т.д.), отнесенных к полному потоку падающих частиц. Для углового рассеяния продуктов

$$dN = \sigma n v d\Omega,$$

где $n v$ — начальный поток, равный произведению плотности частиц на их скорость.

Величина $d\sigma = \sigma d\Omega$, имеющая размерность площади, называется дифференциальным эффективным сечением, а интеграл этой величины по углам — полным сечением.

Сечение фотоэффекта больше для тяжелых элементов. Оно изменяется как Z^n , где n варьирует от 3 до 5 в зависимости от энергии γ -излучения и Z . Для свинца фотоэффект имеет значение энергии до 1 МэВ, для алюминия составляет примерно 0,1 МэВ.

Для фотонного излучения с энергиями частиц более 1 МэВ, т.е. при энергии большей, чем энергия связи атомных электронов с ядром, наблюдается комптоновский эффект. В этом процессе фотоны как бы упруго сталкиваются со свободными или слабо связанными электронами, передавая им часть своей энергии и импульса. Изменение длины волны фотона при рассеянии на угол ϑ равно

$$\Delta\lambda = \lambda_0 (1 - \cos\vartheta),$$

где $\lambda_0 = h/m_0c$ — комптоновская длина волны электрона; h — постоянная Планка; m_0 — масса покоя электрона; c — скорость света; λ_0 имеет порядок 10^{-11} см и характеризует масштаб длины, на котором существенны квантовые релятивистские процессы.

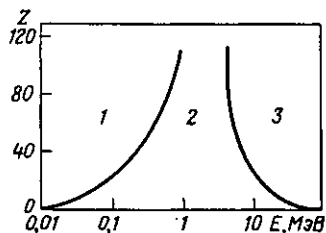


Рис. 2.5. Взаимодействие γ -излучения с веществом:

1 — область преобладания фотоэффекта; 2 — комптон-эффекта; 3 — образования пар

Взаимосвязь между энергией W_0 падающих и W рассеянных фотонов выражается уравнением:

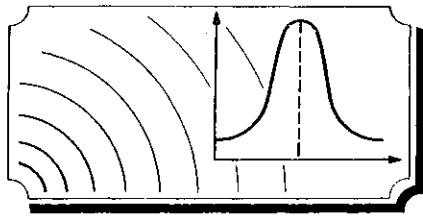
$$W = W_0 / \{1 + 0,511 / [W_0 (1 - \cos\vartheta)]\}.$$

Вероятность эффекта Комптона полностью зависит от числа электронов в поглотителе, поэтому сечение рассеяния пропорционально NZ , где N — объемная концентрация атомов с порядковым номером Z .

Комптоновское рассеяние является главным эффектом для широкой области энергий (1–5 МэВ для свинца, 0,1–15 МэВ для алюминия); при энергии выше 0,5 МэВ комптоновское поглощение приблизительно обратно пропорционально энергии фотонов. В радиационной химии полимеров, где используются энергии частиц около 1 МэВ, комптоновское рассеяние является основным процессом.

При больших энергиях фотонов в кулоновском поле ядер образуются электронно-позитронные пары. Возникающей паре передается энергия фотона $h\nu$ за вычетом энергии покоя пары, равной $2m_0c^2 = 1,022$ МэВ. Указанное значение энергии является порогом для этого процесса. Сечение процесса образования пар медленно растет в области энергий от 1,02 до 4 МэВ, а затем возрастает в логарифмической зависимости от энергии. Нестабильность позитрона в среде приводит к его аннигиляции с испусканием в большинстве случаев двух фотонов с энергией 0,511 МэВ. Сечение образования пар пропорционально $Z^2 + Z$, где первый член отвечает ядерным процессам, а второй — процессам в поле электронов.

В зависимости от порядкового номера элемента и энергии фотонов преобладает один из трех рассмотренных эффектов взаимодействия. Это показано на рис. 2.5 в виде трех областей, причем линии, разграничивающие области, соответствуют для данной энергии W и порядковых номеров элементов Z равной вероятности эффектов, преобладающих в пограничных областях [33].



Глава 3

АКУСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Акустические методы интенсификации охватывают динамические воздействия на системы в виде упругих или квазиупругих колебаний и волн. Воздействия в зависимости от частоты относят к низко- или высокочастотным. В низкочастотном диапазоне, как правило, длина волны больше характерного размера системы или ее представительного структурного элемента $\lambda > l$, а в высокочастотном – наоборот, $\lambda < l$. В качестве условной границы диапазонов чаще принято использовать частотный порог слышимости человеческого уха (15–16 кГц). Колебания ниже этого порога относят к звуковым и инфразвуковым (< 1 Гц), а выше – к ультразвуковым и гиперзвуковым (> 10⁹ Гц).

В технике часто вместо термина "колебания" используют термин "вибрация" для колебаний твердых тел и "пульсации" для колебаний жидкостей и газов. Аналогично делят аппаратуру, реализующие эти колебания, на вибрационную [1] и пульсационную [2]. Подобное терминологическое разграничение весьма условно и далее такие воздействия рассматриваются как низкочастотные механические колебания.

Колебания и волны одной частоты называют гармоническими или, заимствуя термин из оптики, монохроматическими. Гармонические колебания являются теоретической абстракцией, реализуются же колебания и волны, спектр которых лежит в некоторой полосе частот от f_1 до f_2 . Сопоставляя этот спектральный интервал с характерным частотным интервалом чувствительности системы, на которую производится воздействие, его можно отнести к узко- или широкополосному [3].

Акустическое воздействие может иметь модуляцию по амплитуде, частоте, фазе, длительности. Воздействие может быть не только детерминированным, но и носить случайный характер.

Уменьшение длительности воздействия и увеличение его амплитуды, а также ряд других механизмов приводят к появлению ударных волн. С учетом определенной специфики последние выделены в самостоятельную группу.

3.1. НИЗКОЧАСТОТНЫЕ КОЛЕБАНИЯ

Отличительным признаком низкочастотного диапазона акустических воздействий являются практически синфазные колебания отдельных элементов системы.

В линейной системе с одной степенью свободы под действием силы, зависящей от времени, возбуждаются вынужденные колебания. При гармонической силе в такой системе колебания также будут гармоническими, что можно представить уравнением в комплексной форме:

$$\dot{v}_m [R_M + j(\omega m - 1/\omega C_M)] = \dot{F}_m,$$

где $\dot{v}_m = \dot{v}_m e^{j\alpha_v}$ – комплексная амплитуда скорости; $\dot{F}_m = F_m e^{j\alpha_F}$ – комплексная амплитуда силы; R_M – механическое сопротивление; m – масса; ω – круговая частота; j – мнимая единица; α_v и α_F – соответственно фазы скорости и силы; C_M – механическая упругость системы.

Тогда комплексная амплитуда скорости равна

$$\dot{v}_m = \dot{F}_m / Z,$$

$$\text{где } Z = R_M + j(\omega m - 1/\omega C_M) = Ze^{j\varphi}$$

есть комплексное сопротивление; Z – его модуль;

$$Z = [R_M^2 + (\omega m - 1/\omega C_M)^2]^{0,5}.$$

Сдвиг фаз между скоростью и силой равен

$$\varphi = \alpha_F - \alpha_v = \arctg(\omega m - 1/\omega C_M) / R_M.$$

Средняя мощность

$$P_{cp} = \frac{F_m^2}{2Z} \cos \varphi$$

При $\varphi \rightarrow 0$, т.е. при $\omega m = 1/\omega C_M$ или при $\omega = (mC_M)^{-0,5}$ наступает резонанс скорости, и вся передаваемая системе энергия диссипирует в ней ($\cos \varphi = 1$).

Механические колебания технологических систем возбуждаются устройствами, преобразующими различные виды энергии в колебательную. По способу возбуждения колебаний различают вибровозбудители механические, электромагнитные, электродинамические, электрогидравлические (рис. 3.1) и др. [4, 5].

В электромагнитных вибровозбудителях колебания возникают в результате взаимодействия переменного магнитного потока, создаваемого в обмотках с якорем из ферромагнитного материала, закрепленного на упругих элементах. В электродинамическом вибровозбудителе используются пондеромоторные силы, действующие на проводники с переменным током в магнитном поле. Возвращающая сила, как и в электромагнитных системах, создается специальными упругими элементами. В гидравлических вибровозбудителях используется или пульсирующий источник рабочей жидкости или ее постоянный поток прерывается специальным золотниковым устройством. По принципу

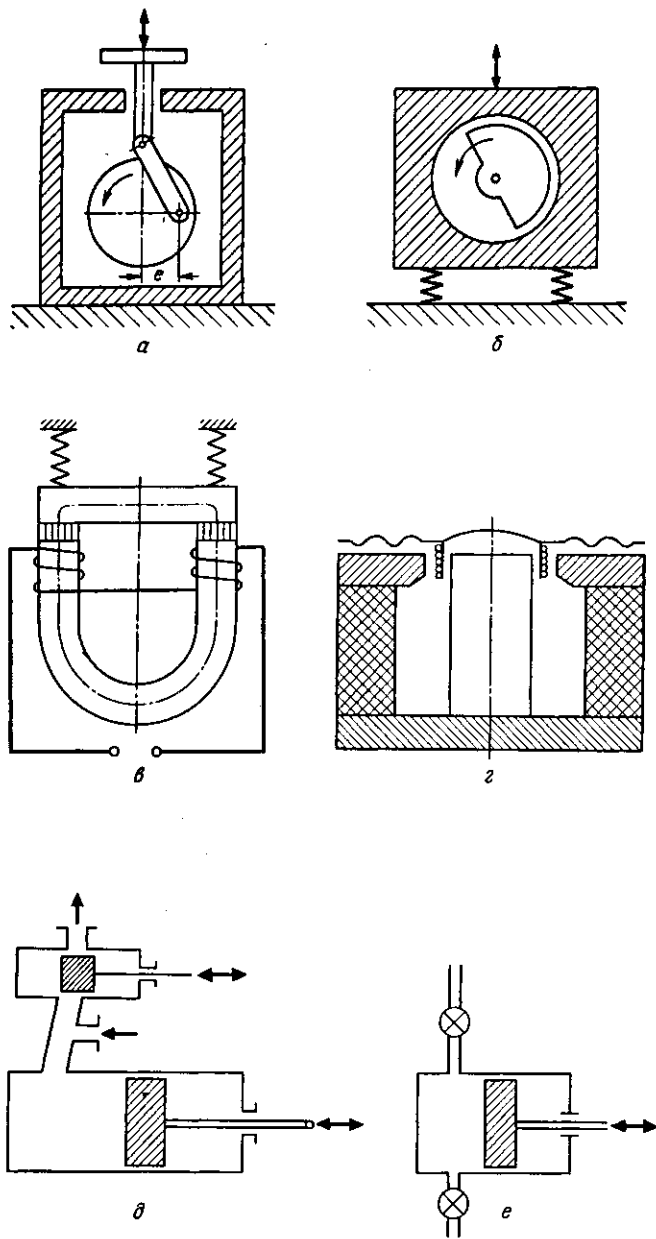


Рис. 3.1. Вибровозбудители:

а — эксцентриковый; б — дебалансный; в — электромагнитный; з — электродинамический; д — электрогидравлический; е — пневматический

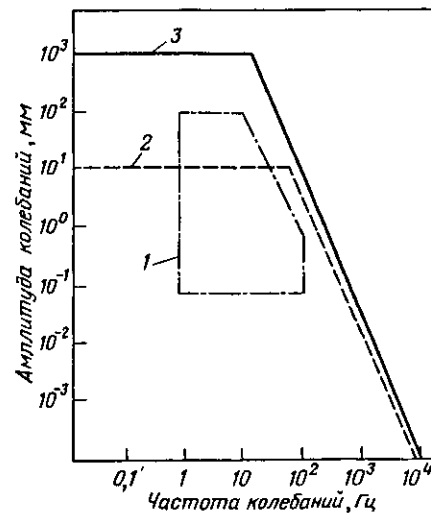
Рис. 3.2. Области оптимальных рабочих режимов вибровозбудителей:

1 — механических; 2 — электродинамических; 3 — гидравлических

действия гидравлические вибровозбудители подразделяют на пульсационные, автоколебательные, следящие и самоуправляющиеся.

В пневматических вибровозбудителях используется энергия сжатого воздуха давлением $(2 - 7) \cdot 10^5$ Па. Различают вибровозбудители с пульсатором, автоколебательные и др. [4]. Рабочий диапазон пневматических вибровозбудителей в зависимости от устройства охватывает частоту от 15 до 2000 Гц и соответственно амплитуду от 30 до 0,2 мм.

Описание разнообразных конструкций вибровозбудителей и данные о них содержатся в справочниках [4, 5]. Области рабочих режимов вибровозбудителей даны на рис. 3.2 [5].



3.2. ЗВУК И УЛЬТРАЗВУК

Рассматривая звуковое и ультразвуковое воздействие, разграничивают области волновых явлений при бесконечно малой и конечной амплитудах, последние относятся к нелинейной акустике [6, 7].

Пусть в жидкости вдоль оси x распространяется плоская гармоническая волна бесконечно малой амплитуды. Дифференциальное уравнение, описывающее в данном случае волновой процесс, будет уравнением типа Гельмгольца для потенциала скорости:

$$\partial^2 \dot{\psi}(x) / \partial x^2 + k^2 \dot{\psi}(x) = 0, \quad (3.1)$$

где $\dot{\psi} = \psi(x) e^{i\beta t}$ — комплексный потенциал скорости; ψ — потенциал скорости; β — фаза; $k = \omega/c_0$ — волновое число; c_0 — скорость звука.

Решение уравнения (3.1) для прямой волны имеет вид:

$$\dot{\psi}(x, t) = \psi_m e^{j(\omega t - kx)}$$

или

$$\dot{\psi}(x, t) = \psi_m \sin(\omega t - kx), \quad (3.2)$$

где ψ_m — амплитуда потенциала скорости; t — время.

Тогда переменное (звуковое) давление в волне равно:

$$p = \rho_0 (\partial \dot{\psi} / \partial t) = p_m \cos(\omega t - kx), \quad (3.3)$$

где $p_m = \rho_0 \omega \psi_m$ — амплитуда давления; ρ_0 — плотность невозмущенной среды.

Из (3.2) находится также колебательная скорость частиц в волне:

$$v_x = v = -\partial\psi/\partial x = v_m \cos(\omega t - kx), \quad (3.4)$$

где $v_m = k\psi_m$ — амплитуда колебательной скорости.

В прямой волне давление и колебательная скорость связаны соотношением:

$$p_+ = \rho_0 c_0 v_+ = v_m \rho_0 c_0 \cos(\omega t - kx), \quad (3.5)$$

а в обратной

$$p_- = \rho_0 c_0 v_- = -v_m \rho_0 c_0 \cos(\omega t - kx). \quad (3.6)$$

Величина $\rho_0 c_0 = z_0$ является удельным волновым (акустическим) сопротивлением среды. Отношение давления к скорости дает комплексное удельное волновое сопротивление

$$\dot{p}/\dot{v} = z = z_0 + jx,$$

где мнимая часть учитывает сдвиг фаз между \dot{p} и \dot{v} .

Если Z умножить на площадь, то получится полное акустическое сопротивление $Z = zS$, где z_0 — комплексное удельное волновое сопротивление, S — площадь.

Основной энергетической характеристикой волны является интенсивность — количество энергии, переносимой волной в единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную направлению ее распространения. По определению

$$I = \bar{w}c_0 = (v_m^2/2)\rho_0 c_0 = p_m^2/2\rho_0 c_0 = v_m p_m/2 = v_{эф} p_{эф} = p_{эф}^2/\rho_0 c_0 = v_{эф}^2 \rho_0 c_0, \quad (3.7)$$

где \bar{w} — средняя объемная плотность энергии; $v_{эф}$ и $p_{эф}$ — эффективные значения скорости и давления.

Поток звуковой энергии, равный мощности звукового излучения, связан с интенсивностью

$$\Phi = \int_S [\vec{I}(S)\vec{n}] dS,$$

что для плоской волны дает

$$\Phi = IS = (p_m^2/2)(S/\rho_0 c_0),$$

где \vec{n} — единичный вектор нормали.

Принято измерять интенсивность в Вт/см². Часто давление и интенсивность выражают в относительных единицах в логарифмической шкале — в децибелах (дБ).

Для генерирования звуковых и ультразвуковых колебаний используют разнообразные преобразователи: гидродинамические, электродинамические, пьезоэлектрические, магнитострикционные [8, 9]. В ультразвуковом диапазоне наиболее распространены последние. В этих

электроакустических преобразователях используется прямой магнитострикционный и пьезоэлектрический эффект в переменных магнитных и электрических полях. Диапазон частот возбуждения преобразователей является очень широким. Однако, поскольку преобразователи питаются от промышленных электрических генераторов, их диапазон ограничен стандартом (ГОСТ 13952 — 68 и ГОСТ 16165 — 70); разрешены следующие рабочие частоты: 18 ± 1,35; 22 ± 1,65; 44 ± 4,4; 66 ± 6,6; 440 ± 11; 880 ± 8,8 и 1760 ± 44,0 кГц.

Источниками питания электроакустических преобразователей служат различные электрические генераторы: ламповые при частотах ϵ мле 18 кГц и мощности более 5 — 10 кВт, транзисторные при мощности до 2,5 кВт и тиристорные при мощности 4 кВт и более. Ряд номинальных выходных мощностей также регламентирован и по ГОСТ 9865 — 68: 0,04; 0,10; 0,25; 0,40; 0,63; 1,0; 1,6; 2,5; 4,0; 6,3; 10,0; 25,0; 40,0; 63,0; 100; 160; 250 кВт. Электроакустический к.п.д. генераторов с преобразователями составляет 40 — 60% [10].

Ультразвуковые колебания от преобразователя передаются к обрабатываемым веществам через специальные трансформирующие и согласующие устройства (концентраторы, пластины и др.), заканчивающиеся излучающей поверхностью [8 — 10].

Общий вид двух распространенных типов ультразвуковых промышленных преобразователей показан на рис. 3.3.

В зависимости от длины волны, геометрических характеристик излучателя и расстояния до точек, в которых рассматривается акустическое воздействие, излучатели можно аппроксимировать различными типами.

Пульсирующая сфера представляет собой поверхность, радиус которой r_0 колеблется с амплитудой A по гармоническому закону с круговой частотой ω . Полное комплексное сопротивление излучения пульсирующей сферы складывается из активной R_S и реактивной X_S частей:

$$Z_S = R_S + jX_S = \rho cS/[1 + (\lambda/2\pi r_0)^2] + j\rho r_0 S\omega/[1 + (2\pi r_0/\lambda)^2], \quad (3.8)$$

где $S = 4\pi r_0^2$ — площадь излучателя; c — скорость звука; λ — длина волны.

При низких частотах $r \ll \lambda$ сопротивление излучения равно

$$R_S = \rho cS(2\pi r_0/\lambda)^2, \quad (3.9)$$

а при высоких

$$r \gg \lambda \text{ и } R_S = \rho cS.$$

Для сферы малого радиуса ($r_0 \ll \lambda$) из (3.7) и (3.9) акустическая мощность составит

$$P_a = \frac{1}{2} R_S v_m^2 = \frac{1}{2} \rho c S^2 v_m^2 / \lambda^2. \quad (3.10)$$

Интенсивность на расстоянии r от точечного сферического излучателя

$$I = P_a / (4\pi r^2) = \rho c S^2 v_m^2 / (8\lambda^2 r^2).$$

Амплитуда звукового давления

$$p_m = \rho c S v_m / (2\pi \lambda r) = \rho c Q_m / (2\lambda r),$$

где $Q_m = S v_m$ — амплитуда переменного потока среды (или производительности).

При излучении в полупространство (излучатель в экране) давление возрастает вдвое.

Плоский излучатель, размеры которого не малы по сравнению с длиной волны, излучает волны в полупространство. В поршневом режиме, когда все точки излучающей поверхности колеблются синфазно с одинаковой амплитудой, амплитуда звукового давления на расстоянии r от излучающей поверхности S равна

$$p_m = \rho c v_m S / \lambda r,$$

а интенсивность

$$I = [P_a / (4\pi r^2)] [4\pi \rho c S^2 / (\lambda^2 R_S)],$$

где второй множитель представляет собой коэффициент концентрации или направленности энергии [11]. Приняв активное сопротивление

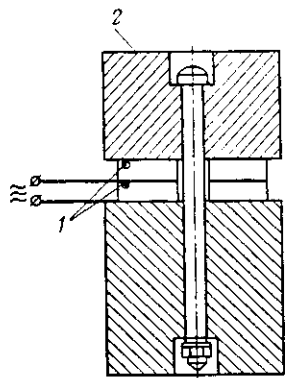
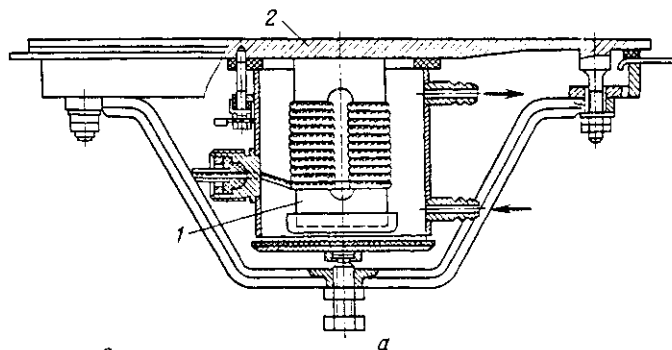


Рис. 3.3. Ультразвуковые преобразователи:

а — магнитострикционный; 1 — пакет магнитостриктора; 2 — излучающая пластина; б — пьезоэлектрический; 1 — пьезоэлектрические кольца; 2 — излучающая поверхность

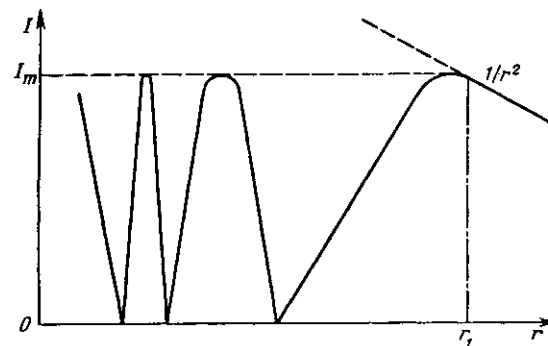


Рис. 3.4. Распределение интенсивности на оси акустического преобразователя

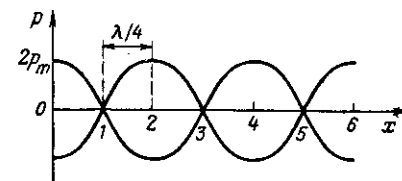


Рис. 3.5. Распределение давления в стоячей плоской волне

излучения $R_S = \rho c S$, находим, что интенсивность равна

$$I = (P_a / 4\pi r^2) \gamma k(r),$$

где $\gamma = 4\pi S / r^2 = 4\pi S f^2 / c^2$ — коэффициент направленности; $k(r)$ — множитель, учитывающий затухание волн в среде; f — частота.

Детальное рассмотрение поля, создаваемого плоским излучателем, показывает [12], что оно имеет более сложный характер и его можно разделить на ряд областей: непосредственно примыкающую к поверхности, френелевой дифракции, переходную и дальнего поля (или фраунгоферову область). Приведенные формулы описывают дальнее поле, тогда как в технологии используется в основном ближнее поле.

Полный расчет ближнего звукового поля представляет собой сложную дифракционную задачу. Ее решение было получено различными авторами [12]. На рис. 3.4 показано распределение интенсивности в зависимости от расстояния на оси поршневого излучателя диаметром d . Области ближнего и дальнего полей ограничиваются координатой

$$r_1 = d^2 / \lambda. \quad (3.11)$$

Распространение звука связано с такими явлениями, как преломление, отражение, рассеяние, дифракция, интерференция, поглощение.

При рассеянии звука малыми по сравнению с длиной волны телами создается рассеянное поле такое, как если бы на месте тела находился монополюсный или дипольный источник. Например, звуковое давление волны, рассеянной жестким малым шаром радиусом r равно

$$p_s = p_i k^2 a^3 / 3r (1 - 3/2 \cos \theta)^{0,5},$$

где p_i — давление в падающей волне; θ — угол рассеяния.

Отражение плоских звуковых волн от плоской поверхности оценивается коэффициентом отражения, равным отношению амплитуды отраженной и падающей волн:

$$R = [Z'(\theta) - \rho c / \cos \theta] / [Z'(\theta) + \rho c / \cos \theta],$$

где $Z'(\theta)$ — комплексное отношение звукового давления к нормальной компоненте колебательной скорости граничной поверхности; θ — угол падения волны.

Соответственно, коэффициент поглощения по энергии

$$\alpha = 1 - |R|^2.$$

Интерференция двух встречных волн одинаковых частот и амплитуд (при сохранении постоянного сдвига фаз) приводит к образованию стоячей волны (рис. 3.5). В стоячей волне в точках 0, 2, 4 и 6 давление максимально (пучность давления), а скорость и смещение минимальны (узлы скорости и смещения); в точках 1, 3 и 5 давление минимально (узлы давления), а скорость и смещение максимальны (пучности скорости и смещения). Из рис. 3.5 видно, что чередование узлов и пучностей для одной и той же физической величины происходит через расстояние, равное четверти длины бегущей волны ($\lambda/4$); величина амплитудного значения в пучности вдвое больше, чем в бегущей волне.

Приведенные выше соотношения, полученные в линейной постановке, могут служить лишь для общих оценок акустического воздействия, тогда как собственно технологические эффекты акустического воздействия в большинстве случаев связаны со специфическими нелинейными явлениями.

Для рассмотрения области нелинейной акустики проводят оценку порядка величин в дифференциальном уравнении движения, выбирая в качестве характерного масштаба расстояние, на котором происходит существенное изменение переменных, длину звуковой волны λ , а в качестве характерного времени — период волны T [7]. Тогда

$$\partial(\dots)/\partial x \sim 1/\lambda \sim k; \partial(\dots)/\partial t \sim 1/T \sim \omega, \quad (3.12)$$

где $k = 2\pi/\lambda = \omega/c$ — волновое число; c — скорость звука в невозмущенной среде; ω — круговая частота.

С учетом соотношений (3.12) оценки членов дифференциального уравнения движения дают:

$$\left. \begin{aligned} \text{инерционный член } m_i &= \rho \partial \vec{v} / \partial t \sim \rho_0 \omega v_0, \\ \text{вязкий (диссипативный) член } m_\eta &= \eta \Delta \vec{v} \sim \eta k^2 v_0, \\ \text{нелинейный член } m_n &= \rho (\vec{v} \Delta) \vec{v} \sim \rho_0 k v_0^2, \end{aligned} \right\} \quad (3.13)$$

где v_0 — амплитуда колебательной скорости; ρ_0 — плотность невозмущенной среды.

Отношение нелинейного члена к вязкому называется акустическим числом Рейнольдса

$$\text{Re}_a \sim m_n / m_\eta \sim \rho_0 k v_0^2 / (\eta k^2 v_0) \sim \rho_0 v_0 \lambda / \eta. \quad (3.14)$$

Отношение нелинейного члена к инерционному приводит к акустическому числу Маха

$$M = v_0 / c_0 \sim m_n / m_i \sim \rho_0 k v_0^2 / (\rho_0 \omega v_0). \quad (3.15)$$

Из соотношений (3.14) и (3.15) видно, что при $\text{Re}_a \gg 1$ нелинейные члены преобладают над диссипативными, что является наиболее типичным для акустики больших (конечных) амплитуд, тогда как число Маха, как правило, меньше единицы $M \ll 1$ вплоть до звуковых давлений 1 кПа.

К нелинейным явлениям, имеющим значение в технологии, относят возникновение постоянных сил и течений, кавитацию, генерацию звука потоками и др. [13 — 16].

В звуковом поле возникают не зависящие от времени радиационные напряжения, связанные с изменением среднего во времени импульса. Постоянная по времени сила определяется как среднее по времени от тензора напряжений. Радиационное давление приводит к появлению ультразвукового фонтанирования на границе раздела двух разнородных жидкостей, перемещает малые включения (частицы и пузырьки) в жидкостях и газах, создает акустические течения [6 — 8].

На сферическую частицу с размером, меньшим длины волны (т.е. $R \ll \lambda$ или $kR \ll 1$, где $k = 2\pi/\lambda$ — волновое число), в поле плоской волны в направлении волнового вектора действует средняя радиационная сила \bar{F} , зависящая от размера частицы, средней объемной плотности энергии \bar{w} и отношения плотностей среды и частицы $a = \rho_0 / \rho_c$. Для несжимаемой частицы

$$\bar{F} = 4\pi R^2 \bar{w} (kR)^4 [1 + (1-a)^2 / (2+a^2)]; \quad (3.16)$$

для сжимаемой частицы

$$\bar{F} = 4\pi R^2 \bar{w} (kR)^4 \{ [1/a - (2+a)/3b^2]^2 + 2/9[(a-1)/a]^2 \}, \quad (3.17)$$

где $b = c_p/c_0$ — соотношение скоростей звука в частице и окружающей среде.

Соответственно, в поле стоячих волн радиационная сила для несжимаемой частицы равна

$$\bar{F} = 4/3 \pi R^2 \bar{w} kR [(2,5-a)/(2+a)] \sin 2kx,$$

а для сжимаемой

$$\bar{F} = 4\pi R^2 \bar{w} kR \{ [1 + 2(1-a)/3] / (2+a) - (a/3b^2) \} \sin 2kx,$$

где x — расстояние от центра сферы до узла колебательной скорости.

Приведенные формулы показывают возможность перемещения частиц, особенно в поле стоячих волн, так как для них $\bar{F} \sim kR$, а в бегущих $\bar{F} \sim (kR)^4$ и $kR \ll 1$. Частицы большой плотности (аэрозоль в газе) перемещаются в пучности скорости, а частицы малой плотности (пузырьки в жидкости) перемещаются в узлы скорости [8].

Помимо сил радиационного давления на малые частицы в акустическом поле действуют силы Бьеркнеса, Бернулли и Стокса, квадратично зависящие от скорости [15]. Под акустической силой Стокса подразуме-

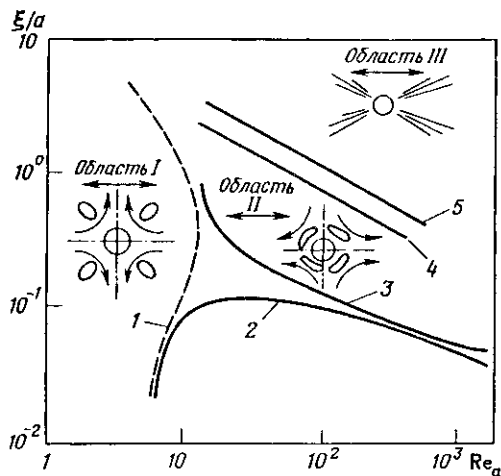


Рис. 3.6. Изменение акустических течений в зависимости от числа Рейнольдса Re_a и относительной амплитуды колебательного смещения ξ/a :

1 — граница перехода от области I к II; 2 — нижняя граница области II; 3 — граница течения области II; 4 — граница перехода области III в течение области II; 5 — граница перехода течения области II в течение области III

вается средняя сила, связанная с температурной зависимостью вязкости и поэтому она может проявиться только в газе [16]. Силы Бьеркнеса и Бернулли в значительной степени зависят от расстояния между частицами (первая как $1/r^2$, а вторая — $1/r^4$), т.е. это фактически близкодействующие силы.

В мощном ультразвуковом поле в газе или жидкости помимо колебательного движения возникают однонаправленные вихревые потоки — акустические течения. Эти течения классифицируют по характерному масштабу: больше длины волны — крупномасштабные, порядка длины волны — среднемасштабные, существенно меньше длины волны — мелкомасштабные [7]. В зависимости от величины скорости течения по сравнению с колебательной различают быстрые и медленные течения. Акустические течения имеют различную физическую природу.

В свободном ультразвуковом поле квазиплоской волны на высоких частотах генерируются крупномасштабные течения, порождаемые передачей импульса среде из-за вязких потерь. В стоячих волнах возникают потоки, масштаб которых соизмерим с длиной волны: течение вне пограничного слоя и течение в акустическом пограничном слое. Порядок толщины акустического пограничного слоя определяется выражением:

$$\delta = (2\nu/\omega)^{0,5}, \quad (3.18)$$

где ν — кинематическая вязкость.

Характер течений показан на рис. 3.6. Течения в пограничном слое вызывают течения вне пограничного слоя. При различных акустических числах Рейнольдса [см. формулу (3.14)] в зависимости от амплитуды колебаний возникают три характерных режима: течение вне пограничного слоя, течение в пограничном слое и быстрые течения [7].

Характер акустических течений около препятствий, например около кругового цилиндра или сферы радиусом a , зависит от таких величин, как относительная амплитуда колебательного смещения ξ/a , акустического числа Рейнольдса Re_a и числа Маха M [формулы (3.14) и (3.15)]. При $Re_a \gg M$, т.е. в пограничном слое, более тонком по сравнению с длиной звуковой волны и при $ka \ll 1$, местный радиус кривизны существенно больше длины вязкой волны, и течения подобны плоским течениям. В пограничном слое возникают вихри, вращающиеся в направлениях, противоположных направлениям вихрей вне пограничного слоя. Типичная картина линий тока для $a/\delta = 7$ и $M/ka = 10$ показана на рис. 3.6 (область II).

При $Re_a \lesssim M$, т.е. при толщине акустического пограничного слоя, сравнимой или даже большей длины звуковой волны, размеры пограничного слоя становятся значительными и превышают δ , поэтому при малых значениях Re_a течения могут занять все пространство (область I на рис. 3.6 и картина линий тока будет характеризоваться величинами $\delta = 1,4$ и $ka Re_a < 10$). Переход от одного типа течений к другому соответствует примерно $ka Re_a = 10$. Область III на качественной диаграмме рис. 3.6 соответствует таким интенсивностям звукового поля, при которых наблюдаются отрывные течения.

Пожалуй ни одно из вторичных явлений, возникающих в акустических полях в жидкостях, не имеет такого большого значения в технологии, какое имеет кавитация. Под кавитацией в широком смысле слова понимают процесс образования и исчезновения полостей внутри жидкости в акустических полях и гидродинамических потоках.

Кавитацию изучают около 100 лет разные ученые, начиная с Фруда, давшего название явлению, и Рэлея, разработавшего первую теоретическую модель, однако и сегодня нет единой точки зрения по многим вопросам. Кавитация в этом смысле оказалась такой же трудной проблемой, как и турбулентность. Недаром один из основоположников гидроаэродинамики Теодор Карман в шутку говорил, что если бы ему представилась на том свете возможность выяснить у бога научные тайны, то он спросил бы о природе турбулентности. Наверное акустики не отказались бы узнать в этой ситуации природу кавитации.

По способу образования различают кавитацию гидродинамическую, акустическую и импульсную, возникающую в ударных волнах.

Кавитация происходит в объеме жидкости под воздействием отрицательного давления (растяжения), превышающего прочность жидкости на разрыв. Это критическое давление P_k носит название порога кавитации. Теоретическое значение P_k для однородной чистой жидкости в идеальных условиях должно составить примерно 0,15 ГПа. Экспериментально для тщательно очищенной воды эта величина составляет 0,028 ГПа [13, 15]. В обычных условиях разрыв сплошности жидкости наблюдается при давлениях, лишь немного меньших давления насыщенного пара при данной температуре (около 0,1 МПа). Такую низкую

кавитационную прочность жидкостей связывают с существованием в ней зародышей кавитации [15].

С позиций термодинамики [17] кавитацию можно представить как фазовый переход на диаграмме (рис. 3.7) в системе координат (T, P) . На рисунке показаны линии $P_{\varphi}(T)$ насыщенного пара и семейство кривых $P_K(T)$, определяющее метастабильные состояния в жидкости. Переход из точки $A(T, P)$ вдоль траекторий, параллельных координатной оси температур (в точку B , лежащую в области пара), называют кипением [17, 18]. С понижением давления $[P < P_{\varphi}(T_0)]$ при $T_0 = \text{const}$ жидкость также может перейти в парообразное состояние в точке C . Этот переход и называют кавитацией. Поскольку строгое выполнение условий $P_0 = \text{const}$ и $T_0 = \text{const}$ в реальных системах не выполнимо, то и деление рассматриваемого фазового перехода первого рода на кипение и кавитацию очень условно. Реально траекторию процесса можно представить в виде перехода $A \rightarrow D$.

При резком понижении давления в жидкости, содержащей малое количество растворенного газа, в области температур, далеких от точки кипения, наблюдается быстрый рост зародышей. При наличии растворенного газа и медленных изменениях давления (низкие частоты) в фазе расширения пузырька в нем уменьшается концентрация газа и это обуславливает диффузию последнего из жидкости в пузырек. Поскольку в процессе колебаний изменяется и площадь пузырька, диффузия оказывается направленной и постепенно пузырек растет. При температурах, близких к точке кипения, происходит быстрое испарение жидкости в растущий пузырек, и возникает так называемая паровая кавитация [18]. Наконец, в определенных условиях (например, в

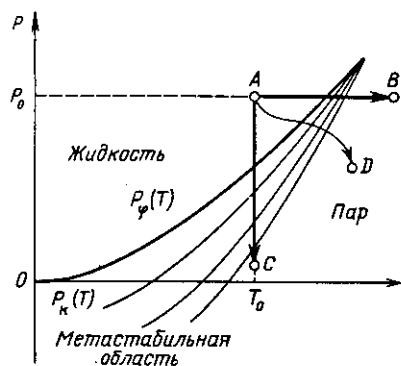


Рис. 3.7. Диаграмма фазового перехода жидкость — пар

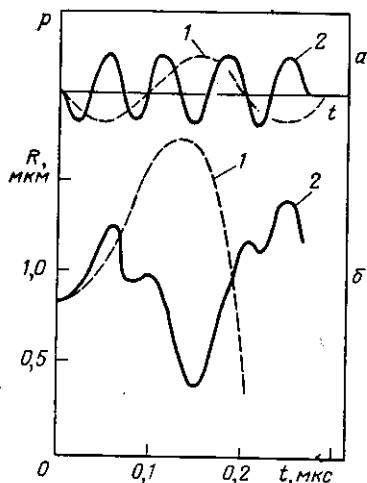


Рис. 3.8. Изменение радиуса кавитационного пузырька в звуковом поле:

а — зависимость давления от времени; б — зависимость радиуса пузырька от времени; 1 — частота

5 МГц; 2 — частота 15 МГц

58

стоячих волнах, фокальных областях фокусирующих систем) может происходить коалесценция отдельных пузырьков-зародышей. В реальных условиях в той или иной степени проявляются все перечисленные механизмы роста пузырьков.

Выведены теоретически дифференциальные уравнения, описывающие поведение пузырька в жидкости в поле ультразвуковой волны [15, 19 — 21]. Эти уравнения являются нелинейными и их решение получено численными методами. На рис. 3.8 показано изменение размеров дорезонансного пузырька ($R_0 < R_{\text{рез}}$); $R_{\text{рез}}$ для данной частоты находится по формуле (2.39) для звукового поля [13]. Пузырек с начальным размером больше резонансного ($R_0 > R_{\text{рез}}$) совершает колебания, но не захлопывается.

При существовании в среде зародышей в виде заполненных газом пузырьков, размеры которых меньше резонансного, пузырек под действием отрицательного давления сначала растет, в момент t_m достигает максимального размера R_m , а затем при положительном давлении быстро захлопывается (кривая 1 на рис. 3.8). Пузырьки же размером, превышающим резонансный, под действием звуковой волны будут совершать колебания и захлопываться не будут (кривая 2 на рис. 3.8).

Таким образом, для данной частоты звукового поля существует верхний предел зародышей $(R_0)_{\text{max}}$, способных кавитировать. Этот размер определяем из условия

$$[\rho_0 \omega (R_0)_{\text{max}}]^2 = 3\gamma (P_0 + 2\sigma / (R_0)_{\text{max}}). \quad (3.19)$$

В то же время существует и минимальный размер $(R_0)_{\text{min}}$ зародышей, способных кавитировать. Этот размер определяется прочностью жидкости на разрыв P_{max} и, следовательно, амплитудой звукового давления. Отрицательное звуковое давление должно быть больше P_{max} , что приводит к неравенству:

$$|P_m - P_0| > P_{\text{max}} = \frac{2}{3} \left[\frac{8\sigma^3}{3(R_0)_{\text{min}}^3 (P_0 + 2\sigma / (R_0)_{\text{min}})} \right]^{0,5}, \quad (3.20)$$

где P_0 — гидростатическое давление; P_m — амплитуда звукового давления.

Из соотношений (3.19) и (3.20) получается амплитудно-частотное условие звуковой кавитации:

$$(R_0)_{\text{min}} < R_0 < (R_0)_{\text{max}}. \quad (3.21)$$

Здесь нижний предел определяется амплитудой давления звука, а верхний — его частотой.

Наиболее важной для технологии стадий кавитации является захлопывание кавитационных полостей. Если процесс расширения можно условно сравнить с зарядкой ружья (полость набирает энергию от звукового поля), то процесс захлопывания — это "выстрел". Возможны два крайних механизма захлопывания: сферическое и несферическое.

При сферическом (симметричном) захлопывании сближение стенок полости приводит к генерации в жидкости сферических волн конечной амплитуды, которые при распространении превращаются в ударные волны (см. разд. 3.3).

Кривые давления, излучаемого кавитационной полостью, показаны на рис. 3.9 [16]. Захлопывание полостей связано с генерацией излучения звука в широком спектре частот. Спектральные характеристики кавитации обсуждаются ниже.

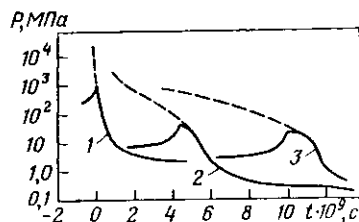


Рис. 3.9. Давление, излучаемое кавитационным пузырьком в точках с координатой r/R_0 ; 1 — 1; 2 — 10; 3 — 20 (штриховые линии соответствуют разрывным решениям)

В соответствии с теорией Рэлея скорость сферического захлопывания пузырька равна

$$v = \{ 2/3 [(R_{\max}/R)^3 - 1] P/\rho \}^{0,5}, \quad (3.22)$$

где P и ρ — соответственно давление и плотность невозмущенной жидкости; R_{\max} — максимальный радиус кавитационного пузырька; R — его текущий радиус.

Если принять, что минимальное значение радиуса $R = R_{\min}$ определяется параметром газосодержания парогазовой смеси в пузырьке $\delta = P_{\text{п.г.}}/P$, где $P_{\text{п.г.}}$ — давление смеси, то в соответствии с выводом М.Г. Сиротюка [15]

$$R_{\min}/R_{\max} \approx 3\delta. \quad (3.23)$$

Тогда из уравнения (3.22) максимальная скорость захлопывания составит примерно

$$v_{\max} \approx 0,1 (P/\rho)^{0,5} \delta^{-2/3}. \quad (3.24)$$

Оценка максимального давления при захлопывании

$$P_m \approx P/81\delta^3. \quad (3.25)$$

Величина параметра газосодержания при значительном росте пузырьков, т.е. при условии $R_{\max}/R_0 \gg 1$, может быть найдена через давление насыщенного пара P_n из формулы (3.25), если принять $P_{\text{п.г.}} \approx P_n$.

Сферическое захлопывание полостей является существенной идеализацией и возможно в определенных условиях для малых пузырьков. Поскольку при захлопывании полость является неустойчивой, различные возмущения приводят к несферичности формы пузырька.

Наибольший интерес представляет несферическое захлопывание с образованием микрокумулятивной струи жидкости. Явление гидро-

намической кумуляции было широко исследовано применительно к кумулятивным зарядам [22]. В случае кавитационных полостей такое кумулятивное захлопывание было исследовано Ноде и Эллисом, Меслером, С.П. Козыревым [23] и другими учеными [21, 24].

С.П. Козырев, используя гидродинамическую теорию конических кумулятивных оболочек Лаврентьева — Тейлора, показал, что скорость кумулятивной струи при кавитации можно найти по формуле

$$v_k = k v_0, \quad (3.26)$$

где k — коэффициент кумуляции; v_0 — скорость захлопывания по Рэлею (формула 3.22).

Коэффициент кумуляции зависит от геометрии полости. Существующие теории разработаны для клиновидных и конических оболочек. Для оценок действия кавитации можно принять экспериментальное значение коэффициента, полученное С.П. Козыревым, равным трем. Разумеется, это только оценка порядка величин и в этом вопросе необходима дальнейшая теоретическая проработка.

По данным скоростной киносъемки [24] скорость движения стенки кавитационного пузырька при образовании струи достигает 500 — 600 м/с. По теоретическим оценкам Ноде скорость струи составляет 10^3 м/с. Экспериментально наблюдаемые струи имеют характерное утолщенное основание и экспоненциальную образующую, диаметр головной части струи на порядок меньше диаметра пузырька. Поэтому высокоскоростные кумулятивные струи создают локальные давления порядка $10^2 - 10^3$ МПа.

На поведение кавитационных полостей существенное влияние оказывают внешнее статическое давление, электрическое поле, добавки ПАВ и другие дополнительные воздействия, позволяющие управлять кавитацией.

Рассмотренные механизмы кавитации, учитывающие поведение одиночных пузырьков, характеризуют явления при удельной акустической мощности 2–3 Вт/см², лишь немного превышающей кавитационный порог. С увеличением амплитуды смещения ультразвукового излучателя выше 10–15 мкм на частоте 20 кГц удельная акустическая мощность в водной среде достигает 12–15 Вт/см², и характер кавитации в объеме существенно изменяется. Это послужило основанием для введения понятий высокоамплитудной (> 10 мкм) ультразвуковой обработки [25] и "второго" порога кавитации, наступающего при равенстве колебательной скорости излучателя скорости звука в кавитирующей жидкости [26].

Теоретическое и экспериментальное исследование кавитационной области представляет собой сложную и не решенную до сих пор задачу. Систематическое изучение было проведено Л.Д. Розенбергом и М.Г. Сиротюком [15]. В качестве интегральной характеристики кавитационной области принят индекс кавитации K , равный относительной доле объема кавитационных пузырьков в фазе максимального расширения ΔV ко всему объему кавитационной области V , т.е.

$$K = \Delta V/V. \quad (3.27)$$

Индекс кавитации представляет собой меру объемной плотности потенциальной энергии, запасаемой кавитационными пузырьками. В общем случае индекс кавитации есть функция координат и можно ввести среднее его значение. Величина индекса кавитации лежит в пределах $0 \leq K \leq 1$. Индекс кавитации может быть измерен по результатам обработки данных кино съемки, а также оптическими методами, дилатометрическим и другими способами.

Как отмечают ряд исследователей [27], в мощных (высокоамплитудных) ультразвуковых полях наблюдается изменение акустических и кавитационных свойств жидкости. С ростом амплитуды колебаний уменьшается удельное акустическое сопротивление нагрузки, что приводит к изменению условий передачи акустической энергии в жидкость. В ближней зоне излучателя развиваются сложные высокоскоростные пузырьковые течения.

В целом поведение жидкости при кавитации аналогично ее кипению. При малых амплитудах наблюдается кавитация в объеме, аналогичная пузырьковому кипению: порогу кавитации соответствует начало кипения. При больших амплитудах колебаний вблизи излучающей поверхности ее поведение напоминает пленочное кипение в условиях свободной конвекции. Порядки величин критической плотности теплового потока (кризиса режима кипения) и акустического "второго" порога кавитации в воде близки ($\sim 10^6$ Вт/м²). Отсюда следует, что к объяснению критических явлений при кавитации возможно следует подойти с позиций термодинамики и гидродинамической теории устойчивости. Существующие же объяснения пока противоречивы и исходят из других посылок [26].

Среди разнообразных эффектов, связанных с групповым поведением кавитационных пузырьков, особый интерес представляет захлопывание пузырьков, начинающееся на границе сферической области и распространяющееся к центру. В результате этого образуется сферическая ударная волна, давление в которой значительно превышает давления, возникающие при захлопывании одиночных, не согласованных захлопывающихся пузырьков [24].

3.3. УДАР И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

Кратковременное механическое воздействие, при котором сила, давление, скорость и другие физические величины приобретают конечные скачкообразные изменения, называют ударом [28]. Часто в различных конкретных задачах используют родственные термины: ударное нагружение, соударение, столкновение, толчок и т.д. Наиболее характерной особенностью удара является импульсный (нестационарный) характер подвода энергии.

Человечество давно оценило и широко использует энергию удара: от примитивных молотков и стенобитных орудий до современных многотонных молотов, устройств направленного взрыва, импульсных лазеров [29].

Отличительным признаком ударного или импульсного акустического воздействия является пространственно-временная локализация энергии в технологическом объекте. Как правило, импульсная система запасает от источников энергию на некотором интервале времени t_3 , а отдает ее за короткое время импульса Δt_n , причем $\Delta t_n \ll t_3$. Характерные длительности импульсов составляют $10^{-3} - 10^{-6}$ с, поэтому при сравнительно малой энергии в десятки джоулей мощность в импульсе составляет мегаватты, что и обуславливает высокую эффективность импульсной технологии.

В зависимости от соотношения между длительностью реакции или переходного процесса, вызванного акустическим импульсом в системе, можно рассматривать одиночные импульсы или периодическую их последовательность [30].

Пусть длительность паузы (время, когда воздействие отсутствует) составляет t_n , а время переходного процесса $t_{пер}$, тогда выполнение условия

$$t_{пер} \leq t_n$$

соответствует воздействию в виде одиночного импульса.

В импульсной технологии используют последовательности импульсов разнообразной формы, например прямоугольные или экспоненциальные, повторяющиеся с периодом T (рис. 3.10).

Импульсные воздействия характеризуют рядом физических величин. Кинематическими характеристиками являются смещение, скорость и ускорение при ударе. В качестве силовых характеристик ударных воздействий используют силу, давление или напряжение, а энергетических – энергию и мощность.

В зависимости от вида преобразования энергия может сосредотачиваться в различных промежуточных накопителях между источником и нагрузкой. В качестве накопителей энергии используют химические, магнитодинамические, индуктивные, механические и емкостные накопители. Эти накопители обладают различными характеристиками: длительностью импульса, током в импульсе, величиной запасенной энергии, указанными на рис. 3.11. Кроме перечисленных важны также и эксплуатационно-экономические характеристики, которые здесь не обсуждаются, сведения о них имеются в литературе [31].

При анализе импульсных процессов в линейной постановке широко используются спектральный анализ (преобразование Фурье) и операционное исчисление (преобразование Лапласа), применяемые к перечисленным физическим величинам. Пусть на систему действует периодическая сила

$$F(t) = F(t + nT),$$

где T – период; n – произвольное целое число.

Тогда ее можно представить рядом Фурье

$$F(t) = \sum_{-\infty}^{\infty} \dot{a}_k \exp jk \omega t,$$

где $\hat{a}_k = (1/T) \int_{-T/2}^{T/2} F(t) \exp(-jk \omega t) dt$ — комплексные амплитуды гармоник; k — номер гармоники.

Совокупность величин $|\hat{a}_k|, k\omega$ в координатах $|\hat{a}|, \omega$ представляет собой амплитудный спектр.

Для однократного импульса (непериодическая функция) ряд Фурье переходит в интеграл

$$F(t) = (1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} S(j\omega) \exp(j\omega t) d\omega, \quad (3.28)$$

$$\text{где } S(j\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} F(t) \exp(-j\omega t) dt \quad (3.29)$$

комплексный амплитудный спектр, соответственно модуль этой величины $|S(j\omega)|$ представляет собой амплитудный спектр.

Между длительностью импульса $\Delta t_{\text{и}}$ и шириной спектра Δf существует простое соотношение, напоминающее соотношение неопределен-

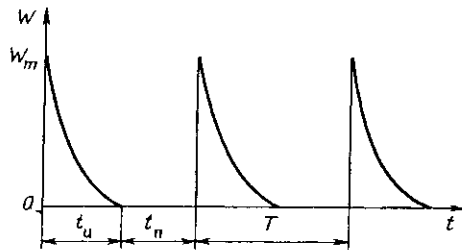


Рис. 3.10. Периодическая последовательность с максимальным значением энергии W_m

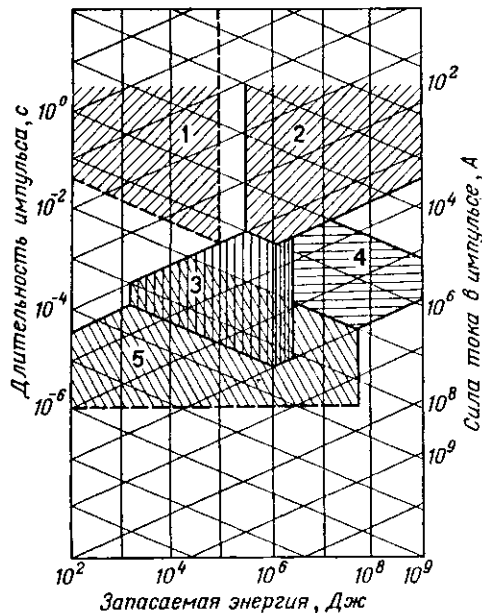


Рис. 3.11. Характеристики накопителей энергии:

1 — химические источники тока; 2 — МГД-генераторы; 3 — индуктивные накопители; 4 — механические накопители; 5 — емкостные накопители

ностей в квантовой механике

$$\Delta f \Delta t_{\text{и}} \sim 1, \quad (3.30)$$

которое можно использовать для оценок ширины спектра некоторых коротких импульсов [32].

Зная частотную характеристику системы, можно выбрать спектр воздействия, приводящего к максимальному отклику, т.е. интенсификации соответствующего процесса в системе [3]. Дальнейшим обобщением преобразований Фурье являются преобразования Лапласа [33]. Последние служат математическим инструментом для анализа сложных неустановившихся (переходных) процессов; часто также в решении подобных задач используется аппарат обобщенных функций. Приняв, что функция единичного скачка (функция Хэвисайда) равна

$$\sigma_0(t - \tau) = \begin{cases} 0 & \text{при } t < \tau; \\ 1 & \text{при } t \geq \tau, \end{cases} \quad (3.31)$$

где τ — время запаздывания начала импульса (рис. 3.12);

можно сложную функцию воздействия представить совокупностью скачкообразных функций (рис. 3.12, θ). Результат представляется интегралом Дюамеля

$$F(t) \approx F(0)\sigma_0(t) + \int_0^t \sigma_0(t - \tau) F'(t) dt, \quad (3.32)$$

где $F(0)$ — значение функции в нуле; $F'(t)$ — производная от функции.

При переходе к системам с распределенными параметрами импульсное воздействие приводит к возникновению в среде волновых явлений: акустических импульсов, ударных волн. Анализ импульсных волновых явлений и ударных волн в воде при давлении на фронте до 10^2 МПа может проводиться в линейном приближении, т.е. с использованием аппарата линейных гиперболических уравнений в частных производных. В общем же случае анализ ударных волн относится к классу нелинейных волновых явлений акустики и газодинамики и требует специального рассмотрения. В последнее время для этих целей широко используют представления волн в виде солитонов [34].

В ударной волне имеется область сильно сжатого газа или жидкости, которая перемещается в пространстве с большой (для газов со сверхзвуковой) скоростью. Эюра ударной волны (рис. 3.13) имеет области положительных и отрицательных давлений (зоны сжатия и разрежения). Фронт ударной волны представляет собой поверхность разрыва, на которой скачком изменяются давление, плотность, температура и нормальная составляющая вектора скорости потока жидкости.

Использование законов сохранения массы, количества движения и энергии позволяет записать условия динамической совместности, связывающие эти величины по обе стороны поверхности разрыва. В

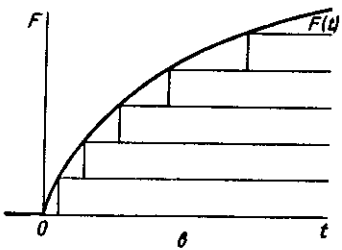
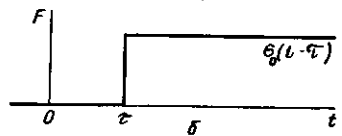
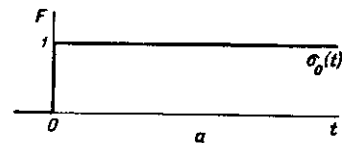
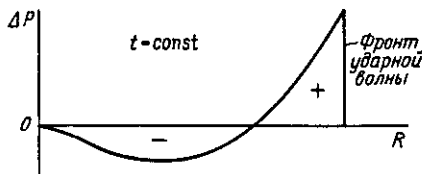


Рис. 3.12. Импульсные функции: а, б — единичные; в — общего вида

Рис. 3.13. Изменение давления за фронтом ударной волны



результате этого линеаризованные условия для волн с учетом уравнения состояния (2.10) дают

$$\left. \begin{aligned} N &= c_0 \left\{ 1 + \left[\frac{(1+n)}{4Bn} P_\Phi \right] \right\}; \\ c_\Phi &= c_0 \left\{ 1 + \left[\frac{(n-1)}{2Bn} P_\Phi \right] \right\}; \\ v_\Phi &= c_0 P_\Phi / Bn; \\ T_\Phi &\approx T_0, \end{aligned} \right\} \quad (3.33)$$

где индекс "Ф" обозначает гидродинамические параметры на фронте волны; индекс "0" — в невозмущенной жидкости; N — скорость поверхности разрыва (ударной волны); v_Φ — гидродинамическая скорость частиц; c_0 и c_Φ — скорости звука; B и n — коэффициенты уравнения Тэга; T_0 и T_Φ — температура.

Величины, характеризующие подводную ударную волну с давлением на фронте $P_\Phi = 10^2$ МПа, рассчитанные по формулам (3.33), таковы: $N = 1590$ м/с, $c_\Phi = 1660$ м/с, $v_\Phi = 67,0$ м/с, плотность воды во фронте $\rho_\Phi = 1040$ кг/м³.

Потенциал скорости одномерной разрывной волны может быть записан в виде

$$\psi = \sigma_0(t - x/c). \quad (3.34)$$

Если принять закон спада давления за фронтом в виде экспоненты, то зависимость давления в некоторой плоскости, параллельной фронту, равна

$$p = P_m \exp[-(t - x/c)/\theta] \sigma_0(t - x/c), \quad (3.35)$$

где P_m — максимальное давление; θ — постоянная временного спада.

При нормальном падении подобной волны на плоскую преграду конечной толщины δ происходят: отражение волны от передней поверхности, ее преломление, отражение и преломление на задней поверхности и последующие подобные многократные процессы для вторичных волн (рис. 3.14). Суммирование давлений позволяет найти результирующее давление в данный момент времени перед преградой и за ней [35].

Падение экспоненциальной ударной волны вида (3.35) из жидкос и на свободную границу ее раздела с воздухом приводит к ее отражению с изменением фазы на противоположную и интерференции отраженной волны разрежения с частью ("хвостом") падающей волны давления (рис. 3.14, б). В результате этого в некотором слое на глубине h давление может стать отрицательным и меньшим импульсного кавитационного порога P_k . Тогда на этой глубине возникает облако импульсной кавитации [35].

Сформулированные условия позволяют найти глубину кавитационного разрыва жидкости. Давление в отраженной волне можно рассматривать как давление, создаваемое зеркально отображенным источником, помещенным над поверхностью жидкости на высоте h (рис. 3.14, б). Результирующее давление прямой и отраженной волн на глубине $z = -h$ равно сумме атмосферного P_0 , гидростатического давления ρgh и величине порога кавитации P_k , взятых с обратным знаком:

$$P_m \exp[-(t + h/c)\theta] \sigma_0(t + h/c) - P_m \exp[-(t - h/c)\theta] \sigma_0(t - h/c) = - (P_k + P_0 + \rho gh).$$

Здесь за начало отсчета времени ($t = 0$) принято время выхода фронта волны на поверхность. Из последнего выражения

$$h = -0,5c\theta \ln [1 - (P_k + P_0 + \rho gh)/P_m],$$

как правило, $P_m > (P_k + P_0 + \rho gh)$, поэтому раскладывая логарифмичес-

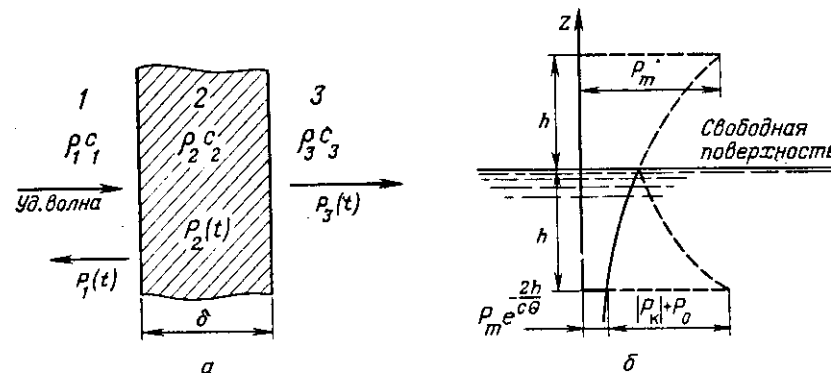


Рис. 3.14. Взаимодействие ударной волны.

а — с преградой; б — с поверхностью жидкости; 1, 2, 3 — индексы областей до преграды, преграды и за преградой соответственно

кую функцию в ряд, ограничиваясь первым его членом и пренебрегая ρgh , находим глубину слоя импульсной кавитации

$$h \approx c\theta(P_k + P_0)/2P_m.$$

Из полученной формулы видно, что импульсная кавитация должна развиваться вблизи поверхности жидкости. В работе [35] показано, что возможно отражение хвостовой части ударной волны от возникшего кавитационного слоя; таким образом, по указанному механизму может образовываться множество кавитационных слоев.

В приведенном выводе не учитывались пространственное затухание ударной волны и движение свободной поверхности при выходе на нее фронта волны. При отражении ударной волны тонкий слой воды толщиной несколько миллиметров, прилегающий к поверхности, оказывается под перепадом давления $\Delta P \approx 2P_m$, в результате этого свободная поверхность получает начальную вертикальную скорость:

$$u_0 \approx (2P_m \cos \alpha - P_k)/\rho_0 c_0,$$

где α — угол падения ударной волны на поверхность.

В работах по подводным взрывам [36] отмечается, что новые выходы на свободную поверхность ударной волны создают на ней бугорки, вырастающие в столбики высотой порядка 0,1 м, которые затем распадаются на отдельные капли, образуя купол брызг. Импульсная кавитационная прочность воды зависит от ее чистоты и длительности импульса [20, 21, 27]. Для обычной воды, не подвергаемой кипячению и дистилляции, при длительности 0,2–0,3 мкс величина $P_k = 8$ МПа, при длительности 1–10 мкс — $P_k = 6,5$ –0,6 МПа, а для загрязнений воды — не более 0,1 МПа. По данным работы [37], вода выдерживает динамические растяжения в 0,25 МПа при длительности 20–30 мкс; с увеличением длительности до 150 мкс прочность уменьшается до 0,15 МПа, а затем спадает практически до статической при длительностях 300–500 мкс. Известно также, что кавитационная прочность при импульсном возбуждении ультразвука аналогично зависит от длительности [13]. Указанными особенностями можно пользоваться для регулирования кавитационных процессов.

Гармонические источники также могут при значительных интенсивностях создавать в среде ударные волны. Такое преобразование осуществляется при кавитации или в результате других нелинейных процессов.

В нелинейных средах форма волны конечной амплитуды изменяется в процессе распространения, крутизна профиля увеличивается вплоть до появления разрывов — слабых ударных волн [6, 13]. Скорость звука для плоской волны конечной амплитуды с учетом нелинейных поправок равна

$$c(v) = c_0 + \varepsilon v,$$

где $c = c(0)$, $\varepsilon = (\gamma + 1)/2$ — нелинейный параметр среды; $\gamma = c_p/c_v$ — для газов и $\gamma = 8$ для воды; c_p и c_v соответственно теплоемкость при постоянном давлении и постоянном объеме; v — колебательная скорость на профиле волны.

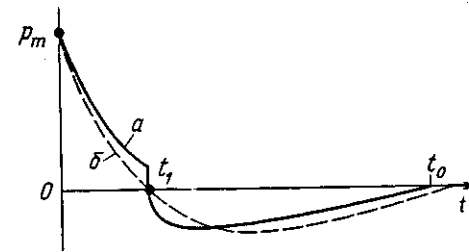


Рис. 3.15. Импульс давления кавитационного пузырька: а — экспериментальная кривая; б — принятая аппроксимация

Форму профиля волны давления можно представить в виде уравнения

$$p = P_m \sin\{\omega[t - x(1/c_0 - \varepsilon p/c_0^3 \rho_0)]\}. \quad (3.36)$$

Из этого уравнения определяется расстояние, на котором образуется разрыв

$$l_p = 1/k\varepsilon M,$$

где k — волновое число; ε — нелинейный параметр; M — число Маха.

Искажение формы волны — постепенное превращение из гармонической в пилообразную — приводит к появлению в акустическом воздействии помимо основной частоты ее гармоник. Последние могут быть найдены разложением давления (3.36) в ряд Фурье

$$p(x, t) = (2/\pi) \sum_{n=1}^{\infty} (1/n) \sin n(\omega t - kx), \quad (3.37)$$

где n — номер гармоники.

Формула (3.37) описывает процесс при малых x/l_p . Более детальная картина изменения спектрального состава волны в виде решения Бесселя—Фубини для произвольных расстояний приведена в работах [6, 13]. На расстоянии $x = l_p$ форма волны такова:

$$p(x, t) = P_m [0,88 \sin(\omega t - kx) + 0,35 \sin 2(\omega t - kx) + 0,2 \sin 3(\omega t - kx) + 0,14 \sin 4(\omega t - kx) + \dots].$$

Поскольку волна конечной амплитуды немонахроматична, ее интенсивность нельзя определять по формуле (3.7). Интенсивность такой волны можно найти как сумму интенсивностей ее гармоник:

$$I = \sum_{n=1}^{\infty} P_{mn}^2 / 2\rho_0 c_0,$$

где P_{mn} — амплитуда давления n -й гармоники.

Захлопывание кавитационных пузырьков сопровождается акустическим излучением в широком спектре частот. В качестве аппроксимации импульса давления (рис. 3.15) можно принять [38] зависимость

вида:

$$p(t) = K \operatorname{sh}(mt - \beta) \exp(-t/t_0),$$

где K , m и β — числовые характеристики аппроксимируемого импульса.

Длительность импульса определяется выражением:

$$t_0 = 1,7 \cdot 10^{-9} r P_m^{0,69},$$

где $P_m = P_0 P_{\max} F(\delta)/r$ — максимум давления; P_0 — гидростатическое давление; R_{\max} — максимальный размер пузырька; r — расстояние от пузырька до точки наблюдения; $F(\delta) = (1 - 3\delta)(1 + 3\delta - \delta^{1,6})/27\delta^2$ — функция газосодержания δ .

Величины K , β и m находятся по формулам:

$$K = P_m / \operatorname{sh}(-mt_1); \beta = mt_1; m = \ln \beta / t_0,$$

где t_1 — время изменения знака давления (см. рис. 3.15).

Спектральная плотность давления находится из преобразования Фурье:

$$S(\omega) = P_m \omega \{ (2\omega/t_0)^2 + [1/t_0^2 - (m^2 + \omega^2)]^2 \}^{-0,5}.$$

Спектр имеет максимум на круговой частоте

$$\omega_m = 1/t_0 \operatorname{ch} mt_1.$$

Экспериментальные спектры [39] кавитационного шума показаны на рис. 3.16 как функции частоты $S(f)$, где $f = \omega/2\pi$ — частота.

Ударные воздействия в технологии могут реализовываться следующими путями. При определенных режимах в ряде аппаратов движение твердых частиц, капель, пузырьков, струй, подвижных конструктивных элементов (шары и т.д.) могут носить ударный характер, например в осциллирующих режимах, сопровождающихся гидравлическими ударами. Целенаправленное использование этих режимов может служить одним из методов создания интенсифицирующих воздействий. Другим способом является генерирование ударных (импульсных) воздействий специальными устройствами, в качестве которых могут служить механические и другие вибровозбудители, работающие в соответствующем диапазоне амплитудно-частотных или временных характеристик. Разнообразные виброударные устройства нашли широкое применение в строительстве, машиностроении, геофизике [31]. В химической технологии подобные устройства почти не используются за исключением механических процессов (дробление), тогда как целесообразным является их применение и для интенсификации процессов других классов.

Механические виброударные системы и теоретические методы их описания изложены в работах [40–42]. Из разнообразных типов импульсных систем остановимся на электромагнитных, электродинамических и электроразрядных [3].

Электромагнитные импульсные устройства ударного действия содержат одну или несколько обмоток и якорь из ферромагнитного материала (рис. 3.17). Принцип действия электромагнитных ударных

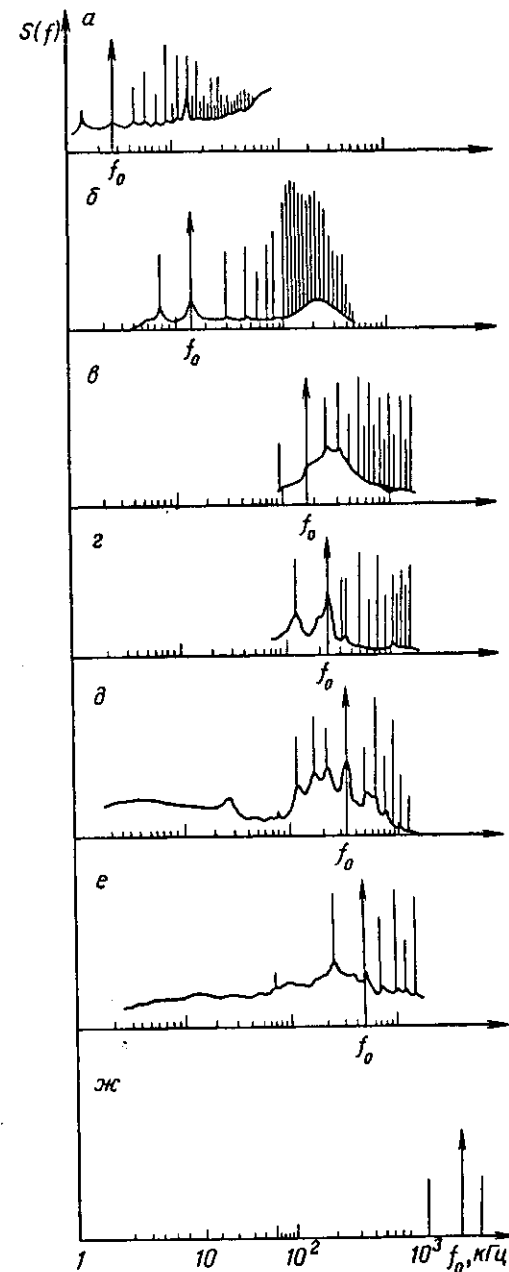


Рис. 3.16. Спектры кавитационного шума в воде при различных частотах возбуждения: а — при $f_0 = 3$ кГц; б — при $f_0 = 15$ кГц; в — при $f_0 = 175$ кГц; г — при $f_0 = 250$ кГц; д — при $f_0 = 365$ кГц; е — при $f_0 = 500$ кГц; ж — при $f_0 = 3300$ кГц

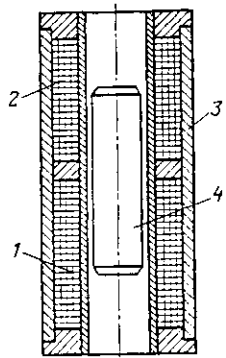
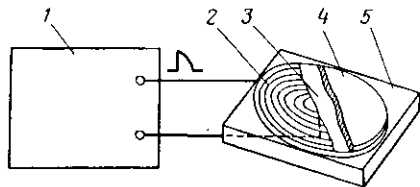


Рис. 3.17. Электромагнитная ударная машина:
1 и 2 — обмотки прямого и обратного ходов; 3 — магнитопровод;
4 — якорь-ударник

Рис. 3.18. Импульсный электродинамический излучатель



машин основан на взаимодействии расположенных на магнитопроводе обмоток, по которым пропускают импульсы тока, с подвижным ферромагнитным сердечником-якорем. Различают устройства длинноходовые, когда якорь передает энергию объекту только в момент удара, и короткоходовые, в которых якорь непосредственно связан с объектом [31].

Проблематичными являются вопросы передачи ударного воздействия объектам химической технологии. В связи с этим и представляют интерес импульсные электродинамические и электроразрядные устройства. Общей чертой обоих устройств является использование накопителя электрической энергии, от которого она через коммутатор передается излучателю.

В импульсном электродинамическом излучателе (рис. 3.18) при протекании импульса тока от генератора 1 через обмотку (соленоид) 2, выполненную в виде плоской спирали, создается импульсное магнитное поле, наводящее в проводящей пластине (мембране) 4 вихревые токи. Взаимодействие поля с токами приводит к отталкиванию пластины. Для устранения электрического пробоя пластина 4 отделена от соленоида 2 тонкой изолирующей прокладкой 3 и основание 5 выполнено из изолирующего материала. Контакт мембраны с жидкостью приводит при ее импульсном движении к генерации в ней ударной волны.

Импульсный электроразрядный излучатель (рис. 3.19) основан на так называемом электрогидравлическом эффекте, заключающемся в генерации ударных волн в жидкости при ее пробое [3]. Образно говоря, этот излучатель создает "гром" за счет молнии, но не в воздухе, а в воде и, поскольку вода почти несжимаема, этот "гром" является гораздо более сильным. И хотя электрический пробой жидкостей был известен давно (Ван-Марум, 1786 г.), эффективные технические разработки применения этого явления для целей дробления и других были выполнены ленинградским инженером Л.А.Юткиным в 1957 г. В настоящее время проведены обширные теоретические и экспериментальные работы в этой области [43].

Как правило, в качестве накопителей энергии для рассматриваемых излучателей используют специальные батареи конденсаторов, а коммутаторами служат разрядники, игнитроны, тиратроны и тиристоры [44]. Расчет импульсных электродинамических и электроразрядных систем приведен в работе [3]. Для оценок максимального давления и длительности импульса можно принять

$$P_m \approx (3,3 \cdot 10^5 / r) \sqrt[3]{W} \quad (3.38) \quad \text{и} \quad t_{и} \approx 0,2 \cdot 10^{-6} \sqrt[3]{W}. \quad (3.39)$$

Здесь в качестве энергии W можно использовать ее запас на конденсаторе с учетом к.п.д. преобразования

$$W = 0,5 \eta C U^2, \quad (3.40)$$

где C — емкость конденсатора; U — зарядное напряжение; η — к.п.д.

Принимая по экспериментальным данным форму импульса давления экспоненциальной

$$p = P_m \exp(-\alpha t),$$

где α — временной показатель затухания,

найдем спектральную плотность давления в виде

$$S(\omega) = P_m (\alpha^2 + \omega^2)^{-0,5}.$$

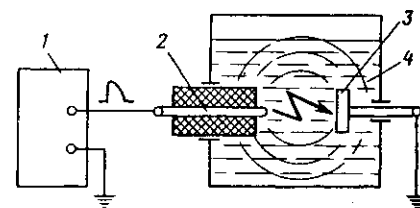


Рис. 3.19. Импульсный электроразрядный излучатель:

1 — импульсный генератор; 2, 3 — электроды (высоковольтный и заземленный); 4 — рабочая жидкость

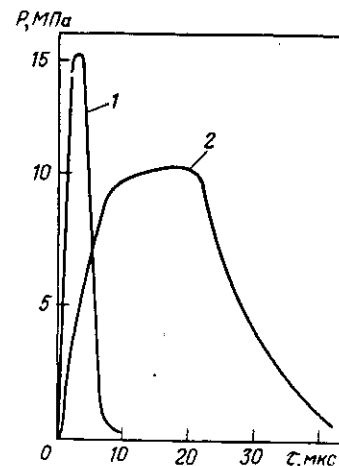
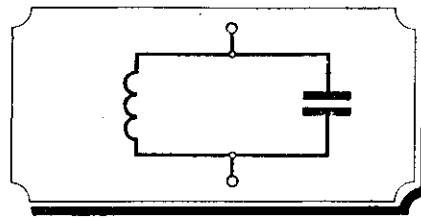


Рис. 3.20. Сравнительные характеристики давления импульсных излучателей:

1 — электроразрядный; 2 — электродинамический

Сопоставляя импульсный электродинамический и электроразрядный излучатели (рис. 3.20), можно отметить, что первый создает импульсы на порядок более длительные, чем второй, а значит его спектр ограничен более низкими частотами. Однако для питания электродинамического излучателя можно использовать более низкие напряжения до 5 кВ вместо 30–100 кВ – для электроразрядного. Поскольку во многих случаях рабочую область с электродами требуется отделить от технологического объема, то и простота обеих конструкций примерно равноценна. Основная сложность в разработках и применении этих излучателей связана с использованием источников высокого напряжения (> 1000 В) и надежностью отдельных узлов (электроды, мембраны, коммутаторы и т.п.).

Альтернативными вариантами импульсному электроразрядному излучателю служат системы с взрывающимися проволочками [45] и светогидравлические лазерные установки.



Глава 4

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ МЕТОДЫ

Электромагнитные методы интенсификации технологических процессов – это методы, в которых в качестве интенсифицирующего фактора служит энергия электромагнитного поля. Классификацию электромагнитных методов можно провести по различным характеристикам поля: временным, частотным, пространственным, силовым и энергетическим.

В зависимости от изменения характеристик поля (напряженности, индукции и других) во времени различают поля статические, квазистатические и переменные.

Статические поля описываются основными законами электро- и магнитостатики. В переменных полях можно выделить случай, когда длины электромагнитных волн много больше характерных размеров системы ($\lambda \gg l$). Этот случай реализуется на промышленных частотах (в СССР и ряде стран 50 Гц, в США и Японии 60 Гц) и высоких частотах, так называемых токах высокой частоты (ТВЧ); диапазон ТВЧ до 300 МГц. Такие системы описываются в терминах теории электрических цепей с сосредоточенными параметрами.

Когда длина волны становится соизмеримой или меньше характерных размеров системы, волновым процессом пренебрегать уже нельзя. Подобные системы и воздействия имеют распределенные по пространству характеристики, и электромагнитные волны этого диапазона относятся к сверхвысокочастотным (СВЧ). Диапазон СВЧ составляет 0,3–30 ГГц.

4.1. ЭЛЕКТРО- И МАГНИТОСТАТИЧЕСКИЕ ПОЛЯ

Источниками электростатического поля в окружающем пространстве служат тела – проводники (электроды) или диэлектрики различной геометрической конфигурации, несущие электрический заряд. Источниками магнитного поля являются намагниченные тела или системы проводников с токами (катушки, соленоиды), располагаемые на магнитопроводах.

Из уравнений Максвелла (2.40) – (2.47) следует система уравнений

электростатики

$$\operatorname{rot} \vec{E} = 0; \operatorname{div} \vec{D} = \rho_3; \vec{E} = -\operatorname{grad} \varphi; \vec{D} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E} \quad (4.1)$$

с граничными условиями

$$D_{n(2)} - D_{n(1)} = \sigma_3; E_{\tau(2)} = E_{\tau(1)}, \quad (4.2)$$

где φ — потенциал; ρ_3 и σ_3 — соответственно объемная и поверхностная плотности заряда; D_n и E_τ — соответственно нормальная и тангенциальная компонента индукции и напряженности; 1 и 2 — индексы граничных сред.

Статические электрические поля описываются уравнением Пуассона для потенциала $\Delta \varphi = -\rho_3/\epsilon_0$ или его частным случаем (при $\rho_3 = 0$) — уравнением Лапласа. Уравнение Пуассона относится к внутренним областям пространства с распределенными зарядами или токами (источниками); области, не содержащие источников, подчиняются уравнению Лапласа.

В общем случае поля являются трехмерными, однако во многих практически важных условиях задачи могут быть сведены к двумерным и даже одномерным.

Основной характеристикой электрического поля является напряженность. Значение вектора напряженности в различных точках определяет результат воздействия. Наибольшее значение в электро-технологии имеют поля с объемными зарядами.

По геометрической конфигурации поля подразделяют на плоскопараллельные, плоскомеридианные и трехмерные [1]. Примером плоскопараллельного поля служит поле в системе электродов в виде коаксиальных цилиндров. Плоскомеридианные поля образуются между электродами, имеющими форму тел вращения с общей осью. Это, например, системы электродов шар-плоскость, игла-плоскость.

Трехмерные поля образуются в системах электродов равноотстоящих шаров или игл, расположенных над плоскостью, а также поля так называемых игольчатых электродов. Последние образуются в системах: ряд проводов, параллельных плоскости, или ряд проводов между плоскостями, когда на проводах с определенным шагом укреплены иглы.

Разработаны различные методы расчета электростатических полей и полей при наличии объемных зарядов. Напряженность электрического поля на острие находится по формуле

$$E = (U_0/R) [\ln(2d/R)]^{-1}, \quad (4.3)$$

где U_0 и d — соответственно напряжение и расстояние между электродами; R — радиус кривизны коронирующего электрода.

Основными источниками высокого напряжения являются выпрямители с высоковольтными трансформаторами, каскадные генераторы и электростатические генераторы. Выпрямительные устройства используют при мощностях установок выше 10 кВт. Каскадные генераторы являются сравнительно маломощными. Особое место занимают электростатические генераторы, основанные на преобразовании

механической энергии в электрическую. Электростатические генераторы представляют собой источники высоких и сверхвысоких напряжений [2].

Объемные и поверхностные заряды возникают в ряде аппаратов и конструктивных элементах при определенных технологических режимах в результате процессов электризации. Например, при псевдоожигении и сепарации, перекачке жидкостей и т.п. [3]. В качестве источников электростатического поля могут быть также использованы электреты [4].

В результате воздействия электростатических полей на заряды (заряженные тела) возникают механические или пондеромоторные (от латинского "пондус" — вес, "пондеромоторный" — движущий весомые тела) силы [5]. Такая сила, зависящая от напряженности поля и диэлектрической проницаемости, для элемента объема

$$\vec{f} = \rho_3 \vec{E} - \frac{\epsilon_0 E^2}{2} \operatorname{grad} \epsilon + \frac{\epsilon_0}{2} \operatorname{grad} \left[1/2 E^2 \rho \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_T \right] \quad (4.4)$$

где ρ_3 — объемная плотность свободных электрических зарядов; ρ и ϵ — соответственно плотность и диэлектрическая проницаемость вещества; T — абсолютная температура.

Из уравнения (4.4) следует, что объемная плотность пондеромоторных сил складывается (для элемента объема) из сил, действующих на свободные заряды — первый член уравнения, сил, действующих на поляризационные заряды, — второй член и сил, обуславливающих электрострикцию, — третий член уравнения.

Магнитостатическое поле описывается уравнениями, следующими из классической электродинамики Максвелла (2.40) — (2.47) в виде:

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \vec{I}, \operatorname{div} \vec{B} = 0 \text{ и } \vec{B} = \mu \mu_0 \vec{H} \quad (4.5)$$

при граничных условиях

$$B_{n(2)} = B_{n(1)} \text{ и } H_{\tau(2)} = H_{\tau(1)},$$

где \vec{B} и \vec{H} — индукция и напряженность магнитного поля; I — плотность тока; n и τ — индексы нормальной и тангенциальной компонент; 1 и 2 — индексы сред.

Для источников магнитного поля в виде намагниченных тел — постоянных магнитов плотность тока $I = 0$. В этом случае используются магнитомягкие материалы, т.е. материалы, имеющие большую коэрцитивную силу и остаточную индукцию. К последним относятся ферритобариевые сплавы типа ЮНДК-24, магникс, АЛНИ и др. [6]. Важнейшей характеристикой магнитных материалов служит максимальная удельная магнитная энергия, достигающая для сплавов $\text{SmCo}_{5,3}$ 128 кДж/м³.

Для создания магнитных полей широко используют электромагниты, а в специальных целях — сверхпроводящие системы [7]. В электромагнитах магнитный поток, создаваемый обмоткой, через которую пропускается электрический ток, концентрируется магнитопроводом из ферромагнитного материала. Максимальное значение магнитной

индукции зависит от насыщения материала и для железа составляет 2,14 тесла, а для пермендюра (сплав 50% железа и 50% кобальта) – 2,37 тесла.

Объемная плотность пондеромоторных сил магнитного поля

$$\vec{f} = [\vec{I}, \vec{B}] - 0,5\mu_0 \vec{H}^2 \text{grad } \mu + 0,5\mu_0 \text{grad} \left(\vec{H}^2 \rho \left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho} \right)_T \right), \quad (4.6)$$

где \vec{I} – вектор плотности тока; \vec{B} – вектор индукции; \vec{H} – напряженность поля; μ – магнитная проницаемость.

Уравнения (4.4) и (4.6) аналогичны.

4.2. ПОСТОЯННЫЙ ТОК.

ТОКИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ

Постоянный ток и токи промышленной частоты. Воздействие в виде постоянного электрического тока возникает при наложении электрического поля источников постоянного напряжения (тока) на проводящие среды, при этом в зависимости от свойств среды возникают различные вторичные явления.

Плотность тока в жидкостях и газах определяется формулой

$$\vec{I} = e[(n_1 u_1 + n_2 u_2) \vec{E} - D_1 \text{grad } n_1 + D_2 \text{grad } n_2],$$

где индекс 1 относится к положительным ионам, а индекс 2 – к отрицательным; n_1 и n_2 – концентрации; u_1 и u_2 – подвижности; D_1 и D_2 – коэффициенты диффузии.

На плотность тока влияет также коэффициент рекомбинации [8].

Протекание электрического тока через электролиты приводит к их электролизу, при котором химическая реакция поддерживается за счет электрической энергии внешнего источника.

Постоянный электрический ток используют в электрохимических производствах как для процессов разложения веществ, так и для процессов синтеза [9], при этом необходимо соблюдение определенных условий. Например, разложение воды начинается при напряжении 1,2 В, но из-за наличия перенапряжения и сопротивления рабочее напряжение между двумя электродами поддерживают около 2 В. Электроды обычно изготавливают из нержавеющей стали (анод покрывают никелем для уменьшения перенапряжения) и отделяют один от другого асбестовой диафрагмой. Часто используют биполярные электроды, одна сторона которых работает как анод, а другая – как катод. Для устранения газонаполнения электролита используют перфорированные электроды. В хлорном производстве применяют графитовые электроды, а при горизонтальном расположении электродов – ртутный катод. В качестве материала анода, находящегося особенно в тяжелых эксплуатационных условиях, в последние годы успешно применяют титан, покрытый тонким слоем оксидов рутения.

При электрохимическом синтезе неорганических соединений (хлоратов, перхлоратов) катодами служат стальные трубы, по которым

циркулирует охлаждающая вода, между катодами располагают перфорированные платиновые аноды. Важной особенностью электрохимических электродных реакций является возможность селективного проведения желаемой реакции путем электролиза при заданном потенциале. Для электрохимического синтеза тетраэтилсвинца предложен электролизер, в котором роль растворимого анода выполняют насыпанные в стальной цилиндр гранулы свинца. Большое распространение получают электролизеры, снабженные ионообменными мембранами [10].

В разнообразных процессах гидроэлектрометаллургии используют как жидкие электроды из ртути и ее сплавов (амальгам), так и твердые электроды.

Помимо электролиза водных растворов в электрохимических производствах применяют и электролиз расплавов различных солей. Электролиз расплавленных солей ведут при температуре около 1000 °С, причем значительная часть подводимой энергии расходуется на поддержание высокой температуры расплава. Электролиз водных растворов проводят при температуре ниже 100 °С.

Поскольку основная часть электроэнергии на современных электростанциях вырабатывается в виде переменного тока промышленной частоты, то для осуществления электротехнологических процессов на постоянном токе необходимы преобразовательно-выпрямительные установки. Эти установки отличаются большой мощностью и длительным непрерывным режимом работы. Электролизная установка обычно состоит из групп последовательно соединенных электролизных ванн. Рабочие напряжения в зависимости от характера производства заключены в пределах 150–350 В, а сила тока 10–150 кА.

В коллоидных системах и капиллярно-пористых телах в электрических полях наблюдаются такие процессы, как электрофорез, электроосмос, электродиализ, электрокоагуляция, ионофорез и др. [11]. Указанные процессы относятся к группе так называемых электроповерхностных, т.е. относящихся к коллоидной и физической химии (двойной слой, электрокинетические явления, электроповерхностные силы). В последние годы эти вопросы были существенно развиты в работах Б.В. Дерягина, Н.В. Чураева, С.С. Духина и других исследователей [11, 12].

Элементарная теория электрофоретической миграции частиц исходит из модели фиксированного двойного слоя Гельмгольца [11]. Из равенства сил, действующих на поверхностный заряд частицы со стороны электрического поля, и силы вязкости окружающей жидкости следует, что скорость движения частиц равна

$$v = \varepsilon \varepsilon_0 \zeta E / \eta,$$

где ζ – электрокинетический потенциал.

Воздействие электрического тока на проводящие среды связано с их нагревом за счет выделения тепла в соответствии с законом Джоу-

$$Q = I^2 R t, \quad (4.7)$$

где I — сила тока; R — сопротивление; t — время.

В электротермических установках достигаются температуры, обуславливающие разнообразные химические и физические превращения [13]. Подводимая энергия должна обеспечить необходимую температуру процесса и сообщить реагентам требуемую энергию для покрытия расходов на теплоту реакции или фазовые превращения (в отличие от электрохимических процессов, где электроэнергия является необходимым технологическим фактором).

На практике используют два основных способа нагревания реагирующих материалов — прямой и косвенный. В зависимости от метода подачи энергии различают электротермические установки (печи) сопротивления, дуговые, индукционные и др.

В электрических печах сопротивления прямого нагрева проводником служит сам обрабатываемый материал. Подобные печи используют для производства графитовых и угольных изделий, карбидов кремния, стекла и др. Электрическая мощность подобных печей составляет от нескольких кВА до 5–15 МВА. Для питания печей служат специальные печные трансформаторы с широким интервалом регулирования вторичного напряжения; трансформаторы включают на напряжение 6–10 кВ через специальную коммутационную аппаратуру.

В электродуговых печах нагрев осуществляется за счет энергии, выделяющейся в дуговом разряде. Количество выделяющегося тепла равно

$$Q = U_d I_d t, \quad (4.8)$$

где U_d и I_d — напряжение и сила тока дуги; t — время горения дуги.

Прохождение тока через газ по историческим причинам получило название электрического "разряда". Явления, возникающие при газовом разряде, сложным образом зависят от рода и давления газа, материала электродов и их геометрии, окружающих тел, а также от силы протекающего тока. Различные формы разрядов получили специальные наименования: темный разряд, корона, тлеющий разряд и т.д. Мощные разряды (с силой тока от 10^{-1} до 10 А) даже при различных условиях обладают рядом общих особенностей, что позволяет объединить их под одним названием — "дуговой разряд". Термин "дуга" применяют к устойчивым формам разряда. Электрическая дуга была открыта В.В. Петровым в 1803 г.

Возникновение дугового разряда при изменении силы тока в разрядном промежутке при низком давлении (133,3 Па) отмечено точкой на статической вольт-амперной характеристике (рис. 4.1). Распределение электрического потенциала между электродами при горении дуги неравномерно (рис. 4.2), поэтому в пространстве катод 1 — анод 2 выделяют три характерных области: анодного падения напряжения I, столба II и катодного падения III (рис. 4.2). Дуга отличается малым

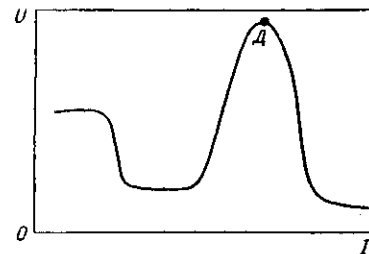


Рис. 4.1. Вольт-амперная характеристика газового разряда

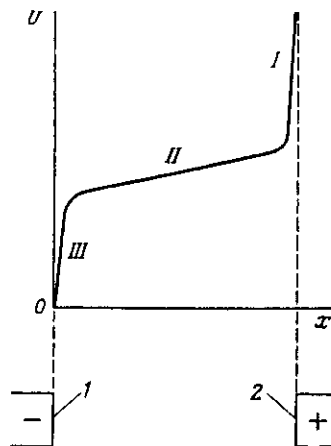


Рис. 4.2. Распределение потенциала вдоль оси дуги между электродами:
1 — катод; 2 — анод

катодным падением напряжения (5–20 В по сравнению с 200–300 В при тлеющем разряде). Другой характерной особенностью являются большие плотности тока, достигающие от сотен А/см² в газе до миллионов А/см² на электродах, и, наконец, высокие температуры газа в проводящих каналах (5000–50 000 °С) при высоких давлениях. При питании дуги переменным током условия ее горения существенно изменяются, так как дуга дважды за период гаснет и зажигается.

Для процессов производства фосфора, карбида кальция и корунда используют руднотермические печи, в которых нагрев шихты осуществляется частично в результате прохождения электрического тока через шихту, а частично вследствие дугового разряда.

Электротермические установки химической электротермии — это мощные потребители электроэнергии, работающие в основном на переменном токе промышленной частоты. Карбидные трехэлектродные прямоугольные печи имеют мощность 3–60 МВА. Для производства карбида кальция используют в основном печи мощностью 60 МВА с прямоугольными электродами 2800x650 мм и активной мощностью 40–42 МВт или печи с электродами 3200x800 мм и активной мощностью 45–50 МВт. Фосфор получают в круглых трехэлектродных печах мощностью 48–80 МВА, а нормальный корунд синтезируют в круглых трехэлектродных печах мощностью 10,5–16,5 МВА. Энергоемкость процессов, проводимых в руднотермических печах, достигает 2000–10 000 кВт·ч/т продукта [9].

В установках плазменного нагрева (плазмотронах) температуру дуги повышают до $2 \cdot 10^4$ К и более, воздействуя на дугу параллельным потоком газа, закручиванием потока газа и обжатием магнитным полем соленоида [13]. В этом случае объемная плотность мощности в дуге достигает десятков кВт/см³. Дуговые плазмотроны подразделяют на высоковольтные (2–6 кВ, 50–500 А) и низковольтные (100–800 В, 2–10 кА). Подавляющее число плазмотронов работает на постоянном

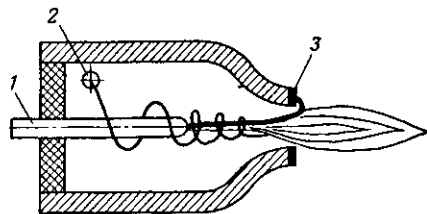


Рис. 4.3. Схема плазмотрона:
1 — вольфрамовый катод; 2 — ввод газа; 3 — анод

токе из-за большей устойчивости дуги. Различают плазмотроны прямого действия, когда анодом является обрабатываемый материал, и косвенного действия, когда анодом служит корпус плазмотрона, а нагрев осуществляется выходящим из сопла плазменным факелом. На рис. 4.3 показана схема низковольтного плазмотрона косвенного нагрева с тангенциальной подачей газа. Сила тока и мощность плазмотронов ограничены эрозией электродов.

Токи высокой частоты. Воздействие токами высоких частот или сокращенно ТВЧ (0,15–300 МГц) связано с возбуждением внешним электромагнитным полем в веществах в зависимости от их свойств, токов проводимости (вихревые токи Фуко) и токов смещения в диэлектриках. Протекание этих токов вызывает индукционный и соответственно диэлектрический нагрев материалов [14]. Существенный вклад в теорию и практику индукционного и диэлектрического нагрева внесли советские ученые В.П. Вологдин, Г.И. Бабат, А.В. Нетушил, А.В. Донской и др.

Для индукционного нагрева металлов или металлodieлектрических композиций используют также установки средней или повышенной частоты (150–10 000 Гц). Плоская синусоидальная волна, падающая по нормали к проводящему полупространству, как следует из уравнений (2.49–2.51), затухает по экспоненте:

$$E = E_0 \exp(-kz); H = H_0 \exp(-kz);$$

$$k = (j\omega\mu\mu_0/\rho_3)^{0,5} = (1+j)/\delta; \delta = [2\rho_3/\omega\mu\mu_0]^{0,5}, \quad (4.9)$$

где E_0 и H_0 — гармонические функции, изменяющиеся с частотой поля; ρ_3 — удельное электрическое сопротивление; μ — относительная магнитная проницаемость; $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м; δ — толщина проникновения поля (скин-слой); z — координата; ω — круговая частота.

Вектор поверхностной плотности потока электромагнитной энергии, называемый вектором Умова–Пойнтинга, равен

$$\vec{P} = [\vec{E}, \vec{H}], \quad (4.10)$$

где \vec{E} — комплексный вектор напряженности электрического поля; \vec{H} — комплексносопряженный вектор напряженности магнитного поля.

Вектор \vec{P} является основной характеристикой электромагнитного воздействия, так как представляет собой энергию электромагнитной

волны, отнесенную к единице площади и единице времени. Единицей измерения P служит Дж/(с·м²) = Вт/м².

Для индукционного нагрева используют специальные высокочастотные генераторы, снабжаемые индукторами. Индукторам придают различную форму, например одновитковой и многовитковой катушки. Активная мощность P_a (кВт/м²) в индукторе зависит от величины тока I , числа витков w , приходящихся на единицу его длины:

$$P_a = 2 \cdot 10^{-6} (Iw)^2 \sqrt{\rho_3 \mu} f F. \quad (4.11)$$

где f — частота; F — сложная функция геометрических характеристик системы [13].

При воздействии электромагнитного поля на диэлектрики их помещают между пластинами рабочего конденсатора, который является частью высокочастотного контура генератора ТВЧ. Диэлектрические потери, связанные с поляризацией диэлектрика, приводят к появлению тока смещения и поглощению электромагнитной энергии, сопровождающемуся нагревом материала. В некоторых материалах, например содержащих влагу, одновременно происходит их нагрев токами проводимости.

Условная активная мощность, выделяемая под воздействием токов смещения в единице объема, зависит от мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta$ (формула 2.51) и равна

$$P_V = 0,55 \cdot 10^{-10} \epsilon'' f E^2, \quad (4.12)$$

где E — напряженность поля в материале.

Коэффициент диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ зависит от природы материалов, наличия в них примесей, влаги, частоты электрического тока, температуры и напряженности электрического поля. Поэтому точный расчет с учетом отмеченных нелинейностей практически не выполним. Проблематичным в этой задаче представляется и расчет составляющей напряженности электрического поля в дисперсных материалах в условиях нагрева. На практике мощность рассчитывают по напряженности внешнего поля конденсатора, что безусловно вносит, пока не контролируемую ошибку.

В зависимости от конструкции рабочего конденсатора, геометрии и свойств обрабатываемого материала напряженность поля принимает различные значения. В общем случае поле в материале неоднородно, а это приводит к неоднородности нагрева. При больших частотах колебаний неоднородное поле может быть обусловлено волновым процессом в распределенной в пространстве антенне (электродах) [14].

Установки индукционного нагрева выполняются как малогабаритными мощностью несколько киловатт, так и крупногабаритными мощностью 10 000–150 000 кВт и более; установки средней (повышенной) частоты в диапазоне 500–10 000 Гц питают от электромашинных или тиристорных генераторов.

Высокочастотные установки снабжают ламповыми генераторами на частоты 60 кГц – 30 МГц и мощностью до 600 кВт. Для обработки материалов с большим фактором потерь ($\text{tg } \delta > 1$) используют установки средневолнового диапазона (0,3–3 МГц), а при меньшем факторе потерь – установки коротковолнового диапазона (3–80 МГц). Подводимая к объекту обработки мощность лимитируется напряженностью поля, при которой наступает пробой [15].

4.3. ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЕ ПОЛЕ СВЕРХВЫСОКИХ ЧАСТОТ

Под сверхвысокими частотами (СВЧ) в широком смысле принято понимать участок спектра электромагнитных волн с частотами колебаний выше 300 МГц. Поскольку длина электромагнитной волны λ связана с частотой f и скоростью распространения с соотношением $\lambda = c/f$, нижняя граница СВЧ диапазона в свободном пространстве ($c \approx 3 \cdot 10^8$ м/с) соответствует метровым волнам, а верхняя примыкает к длинноволновым инфракрасным лучам. Таким образом, СВЧ диапазон – это, как образно выразился Клиггер [16], мост между радиоволнами и световыми волнами.

Различные страны для СВЧ технологии используют диапазоны частот (433, $92 \pm 0,87$), (896 ± 15), (915 ± 25), (5800 ± 75), (2375 ± 50), (2450 ± 50) и (22125 ± 125) МГц [17–19].

Эффекты, связанные с воздействием электромагнитных волн СВЧ диапазона на обрабатываемые вещества, можно, следуя работе [20], разделить на тепловые и нетепловые.

К тепловым эффектам относится нагрев, который происходит за счет поглощения электромагнитных волн. Расчет средней за период мощности тепловых потерь для гармонического поля с частотой ω в среде, характеризуемой проводимостью σ и мнимыми составляющими комплексных проницаемостей ϵ'' и μ'' , дает

$$P = 1/2 \int_V \sigma \vec{E} \vec{E}^* dV + 1/2 \int_V \omega \epsilon_0 \epsilon'' \vec{E} \vec{E}^* dV + 1/2 \int_V \omega \mu_0 \mu'' \vec{H} \vec{H}^* dV; \quad (4.13)$$

где \vec{E} , \vec{E}^* , \vec{H} , \vec{H}^* – комплексные и соответственно комплексносопряженные векторы напряженностей электрического и магнитного полей; V – объем.

Из этого уравнения удельная мощность потерь равна

$$P_{уд} = 0,5\sigma |\vec{E}|^2 + 0,5\epsilon_0 \epsilon'' \omega |\vec{E}|^2 + 0,5\mu_0 \mu'' \omega |\vec{H}|^2. \quad (4.14)$$

Первое слагаемое в формуле (4.14) описывает потери, обусловленные токами проводимости (тепло Джоуля – Ленца – электрический нагрев), второе – релаксационные потери в диэлектрике (диэлектрический нагрев) и третье – магнитные потери (магнитный нагрев). При $\sigma = 0$ в отсутствие магнитных потерь ($\mu'' = 0$), с учетом формулы (2.51), формула (4.14) переходит в формулу (4.12), использованную при анализе ТВЧ-нагрева. Особенности СВЧ-нагрева заключаются в возможности более гибкого подвода энергии к технологическим объектам, а также в использовании больших удельных мощностей при одинаковых

пробивных напряженностях и коэффициентах поглощения [в результате увеличения частоты на несколько порядков, см. формулу (4.9)]. Кроме интегрального нагрева в СВЧ-поле возможен строго локальный и селективный нагрев.

К нетепловым эффектам относят явления в полях с большой напряженностью (выше 100 В/см), называемые по терминологии Швана сильными взаимодействиями, и явления в слабых полях или слабые взаимодействия. В сильных полях (помимо нагрева) наблюдаются: эффекты насыщения диэлектрика, ориентация коллоидных частиц (проявляющаяся в биологических системах) и пондеромоторное действие. В слабых полях возможны резонансы макромолекул или биологических структур микроскопических размеров [21].

Кроме указанных явлений, необходимо отметить, что величина кванта энергии СВЧ-поля соизмерима с разностью уровней в атомах и молекулах, что обусловило существование такой области науки, как радиоспектроскопия.

Основным источником энергии СВЧ является специальный электронный прибор, называемый магнетроном. Конструкция первого магнетрона была предложена Хеллом в 1921 г. [22]. Развитие радиолокации в предвоенные годы способствовало прогрессу в этой области. Особенно следует отметить создание советскими инженерами Н. Ф. Алексеевым и Д. Е. Маляровым под руководством М. А. Бонч-Бруевича серии мощных многорезонаторных магнетронов сантиметрового диапазона [23]. Ценность этих инженерных разработок была очень высока. В 1959 г. известный английский писатель Чарльз П. Сноу в лекции под названием „Две культуры“ (М.: Прогресс, 1973), рассказывая о „черном чемоданчике“, доставленном перед войной в США, указал, что он содержал три предмета, превышающие по своей стоимости любые произведения искусства, когда-либо доставляемые на континент. Одним из этих предметов был магнетрон. В настоящее время разработаны и эксплуатируются наряду с магнетроном и другие электронные приборы: клистроны, лампы бегущей и обратной волны, твердотельные устройства [17–19, 22].

В генераторных приборах СВЧ осуществляется преобразование энергии источника постоянного напряжения, питающего прибор, в энергию электромагнитных колебаний. В приборах типа „О“ электроны движутся в продольных электрическом и магнитном постоянных полях, так что вектор их скорости коллинеарен векторам \vec{E} и \vec{H} . В приборах типа „М“ используются взаимно перпендикулярные постоянные электрические магнитные поля, формирующие траектории электронов, взаимодействующих с СВЧ-полем [18]. Магнетрон относится к приборам „М“-типа.

Характеристики ряда приборов СВЧ приведены в работах [17, 18, 22]. Так, магнетрон для промышленного применения типа М571 имеет следующие параметры: рабочая частота 2375 ± 50 МГц, выходная мощность 2,5 кВт в непрерывном режиме, анодное напряжение 3,6 кВ, сила анодного тока 1,1 А, мощность накала 300 Вт, магнитная индукция 0,135 Т. Различные приборы имеют к. п. д. от 50 до 80%, срок службы несколько тысяч часов, единичная мощность достигает сотен кВт.

Передача электромагнитной энергии от генератора к нагрузке осуществляется по СВЧ тракту. Основными элементами СВЧ тракта являются волноводы – металлические трубы прямоугольного или

круглого поперечного сечения. Обрабатываемый материал можно помещать как в волновод, так и в специальную камеру-резонатор. Расчет волноводов и резонаторов и других конструктивных элементов СВЧ трактов представляет собой специальную задачу электродинамики. Практически эта задача решена для СВЧ трактов радиосвязи, т. е. систем, обладающих малым поглощением СВЧ-энергии. В области технологии, основанной на поглощении СВЧ-энергии с учетом существенного нелинейного изменения свойств объекта, на который производится воздействие, корректное решение представляется пока проблематичным.

В волноводах могут распространяться волны двух типов: *H*-волны и *E*-волны. В *H*-волнах вектор напряженности магнитного поля наряду с поперечными имеет и продольную (осевую) компоненту, а вектор электрического поля имеет только поперечные компоненты. В *E*-волнах только вектор напряженности электрического поля имеет продольную составляющую, а вектор магнитного поля полностью расположен в плоскости поперечного сечения волновода. Поэтому *H*-волны называют также поперечно-электрическими или *TE*-волнами, а *E*-волны — поперечно-магнитными или *TM*-волнами (буква *T* — начальная буква английского слова Transverse, что означает „поперечный”; *E* и *M* — начальные буквы слов Electric и Magnetic, т. е. „электрический” и „магнитный”). Как при *H*-, так и при *E*-волнах помимо основных могут существовать и высшие пространственные гармоники. При поперечных размерах волновода, много больших рабочей длины волны, в нем может распространяться множество типов *H*- и *E*-волн, каждый из которых характеризуется своей пространственной структурой поля, скоростью распространения и потерями.

Электромагнитное поле в волноводе определяется уравнениями Максвелла и граничными условиями на его стенках [18]. Решение соответствует краевой задаче. Неймана уравнения Гельмгольца для прямоугольного волновода (рис. 4.4). Такое решение в случае волн *H*-типа приводит к зависимости продольной компоненты напряженности магнитного поля в виде парциальных (собственных) волн от пространственных переменных:

$$H_{mn} = H_0 \cos(m\pi x/a) \cos(n\pi y/b) e^{-jhz}, \quad (4.15)$$

где H_0 — амплитуда напряженности магнитного поля; m и n — целые положительные числа, не равные нулю одновременно; a и b — геометрические размеры; h — продольное волновое число.

Каждой паре индексов (m , n) в уравнении (4.15) соответствует свой магнитный тип волны, обозначаемый как H_{mn} . Обычно $a > b$, т. е. a — размер широкой, а b — узкой стенки волновода, т. е. основным типом волны является волна H_{10} . В этой волне электрическое поле направлено вдоль узкой стенки. Вид поля H_{10} и его эюры показаны на рис. 4.4. Картина поля изображена силовыми линиями: электрическое поле — сплошные линии, магнитное — штриховые. В соответствии с граничными условиями, в стенках волновода на толщине скин-слоя протекают токи, показанные на рис. 4.4 двойными стрелками. Дисперсия фазовой

86

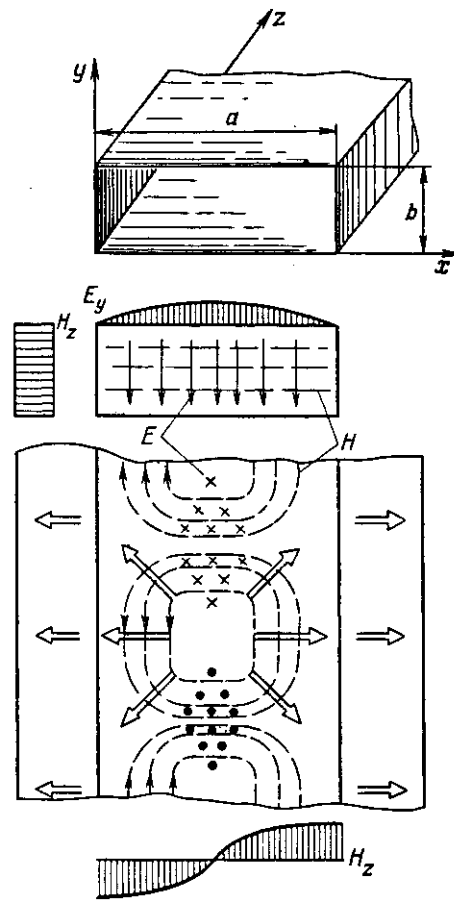


Рис. 4.4. Волна типа H_{10} в прямоугольном волноводе

скорости приводит к существованию критической длины волны:

$$\lambda_{кр} = 2\sqrt{\epsilon\mu} / \left[(m/a)^2 + (n/b)^2 \right]^{0.5}. \quad (4.16)$$

Волны с $\lambda > \lambda_{кр}$ в данном волноводе распространяться не могут и относятся к области отсечки. В пустом волноводе ($\sqrt{\epsilon\mu} = 1$) из (4.16) для критической волны H_{10} следует, что $\lambda_{кр} = 2a$. Таким образом, для основного типа волны H_{10} геометрические размеры поперечного сечения волновода должны удовлетворять следующим условиям:

$$\lambda/2 < a < \lambda; \quad b < \lambda, \quad (4.17)$$

где a и b — ширина и высота волновода соответственно; λ — длина рабочей волны в диэлектрике, заполняющем волновод.

Абсолютные размеры волновода выбирают в соответствии с рядом стандартных сечений [24]. Наиболее часто соотношение сторон $a/b = 2$;

87

так, для рабочей частоты 2,375 ГГц размеры волновода составляют 90×45 мм. При заполнении волновода диэлектриком критические длины волн могут быть определены по графикам [24]. Для волны H_{10} ширина волновода при заполнении существенно уменьшается при малых толщинах материала и тем больше, чем больше его диэлектрическая проницаемость.

Предельная мощность, передаваемая волной H_{10} , зависит от предельной напряженности и определяется по формуле:

$$P_{пр} = abE_{пр}^2 [1 - (\lambda/2a)^2]^{0,5/1,51}; \quad (4.18)$$

все линейные размеры (a , b , λ) измеряются в см; $P_{пр}$ — в кВт; $E_{пр}$ — в кВ/см.

Электрическая прочность СВЧ устройств зависит от частоты, свойств материала, заполняющего волновод, и от однородности поля в нем; так как $E_{пр} \approx 30$ кВ/см, $P_{пр} \leq 10^3$ кВт/см² [25].

Помимо прямоугольных находят применение круглые (цилиндрические) волноводы. Как и в прямоугольных волноводах, в волноводах круглого сечения могут распространяться E - и H -волны различных типов, для обозначения которых также пользуются двумя индексами (m , n). Первый индекс m характеризует число периодов изменения напряженности поля по угловой координате, а второй n — по радиусу. При $m = 0$ поле является осесимметричным, например E_{01} и H_{01} . Основным типом волны в круглом волноводе является волна H_{11} . Следует заметить, что структура поля волн одинаковых индексов в прямоугольных и круглых волноводах существенно различна. Критические длины волн в круглых волноводах зависят от типа волны и диаметра D волновода:

$$\lambda_{кр} = 2,62 (D/2) - \text{для волны } E_{01} \text{ и } \lambda_{кр} = 3,41 (D/2) - \text{для волны } H_{11}.$$

В технике связи используют также волноводы более сложных типов: эллиптические H и H -образного сечений, а также диэлектрические волноводы [24].

Режим бегущей волны реализуется в волноводах при полном поглощении энергии в нагрузке, в противном случае происходит отражение и образование стоячих волн. Стоячую волну принято характеризовать коэффициентом стоячей волны напряжения (сокращенно КСВН), равным отношению напряженностей полей в максимуме и минимуме. Для бегущей волны КСВН = 1, т.е. нагрузка идеально согласована с генератором, при КСВН = 2 от нагрузки отражается 11% падающей на нее мощности. Отличительной особенностью магнетрона является его способность работы на нагрузку с КСВН, достигающим 4 [22].

Режим стоячих электромагнитных волн может быть реализован в так называемых объемных резонаторах, представляющих собой внутреннюю полость с хорошо проводящими стенками. Это могут быть резонаторы в виде параллелепипедов — прямоугольные резонаторы и цилиндрические (круглые) резонаторы [19]. Учет граничных условий

по третьей координате приводит к возможности изменений поля по ней, определяемых числом полуволн $\Lambda/2$, которые укладываются по длине l резонатора. Соответственно, E - и H -типы волн колебаний в резонаторах будут содержать уже три индекса m , n , p .

Длина прямоугольного резонатора l связана с индексом p соотношением

$$l = 0,5p\Lambda; \quad p = 1, 2, 3 \dots \quad (4.19)$$

Длина резонансной волны в резонаторе размерами $a \times b \times l$ для собственного колебания H_{mnp} равна

$$\lambda_0 = 2[(m/a)^2 + (n/b)^2 + (p/l)^2]^{-0,5}.$$

В цилиндрических резонаторах радиусом R и длиной l резонансные длины волн следующим образом зависят от типа колебаний:

$$(\lambda_0 \text{ рез})_{E_{mnp}} = [(v_{mn}/2\pi R)^2 + (p/2l)^2]^{-0,5};$$

$$(\lambda_0 \text{ рез})_{H_{mnp}} = [(\mu_{mn}/2\pi R)^2 + (p/2l)^2]^{-0,5},$$

где v_{mn} — n -й корень уравнения $J_m(x) = 0$; μ_{mn} — n -й корень уравнения:

$$(d/dx)J_m(x) = 0;$$

$J_m(x)$ — функция Бесселя первого рода индекса m .

Картина поля в прямоугольных и цилиндрических резонаторах для некоторых типов волн показана на рис. 4.5. Изменение координатных осей или поворот прямоугольного резонатора, не изменяя картины поля, дают другие типы обозначения колебания, например H_{101} и E_{110} .

Помимо рассмотренных существуют и другие разновидности резонаторов: коаксиальные, тороидальные, радиальные и др. [19].

Важной количественной характеристикой резонатора служит его добротность, выражаемая отношением энергии, запасаемой в резонаторе, к энергии потерь в нем за период колебаний [18]. Добротность резонаторов, не загруженных обрабатываемым материалом, может достигать нескольких десятков тысяч. Поскольку запасаемая энергия растет пропорционально объему, а потери пропорционально площади, добротность цилиндрического резонатора с ростом его осевого размера повышается. Для целей СВЧ-нагрева используют многомодовые резонаторы, с равномерным распределением резонансных длин волн в спектре. Для этого размеры резонатора a , b и l должны быть соизмеримы, но не равны один другому. Например, для рабочей частоты 2375±50 МГц или длины волны 12,6±0,252 см равномерный спектр достигается при размерах $a \times b \times l = 52 \times 57 \times 58$ или $56 \times 57 \times 60$ см; в случаях хотя бы двух, а тем более трех равных размеров спектр становится резко неоднородным.

Для возбуждения электромагнитных волн в волноводах и резонаторах поток электромагнитной энергии от источника (генератора) вводят в систему через элементы связи: штырь, петля, щель или отверстие [18]. Выбор того или иного способа возбуждения зависит от конкретных условий и от того, какой тип колебаний необходимо возбудить в

системе. Так, при помощи штыря, размещаемого в середине широкой стороны прямоугольного волновода, в нем возбуждаются волны типа H_{10} , но если этот штырь разместить в середине узкой стороны, то возбуждаются волны типа H_{01} .

В промышленных установках, где необходимо передать объекту значительную мощность, устройства связи должны иметь повышенную электрическую прочность. Таким свойством обладает, например, открытый конец волновода, сопрягаемый с отверстием в определенном месте стенки камеры. Этим местом может служить область с пучностью магнитного поля, причем направления силовых линий магнитных полей в волноводе с волной H_{10} и в камере должны быть параллельными. В один и тот же рабочий объем может включаться несколько источников для увеличения мощности и создания равномерного поля. В этом случае излучатели должны быть развязаны, т.е. не взаимодействовать между собой. Для этого вводы могут иметь разную поляризацию волн.

В конструкциях СВЧ-устройств используют нерегулярные и диафрагмированные волноводы, замедляющие системы, рупоры и другие элементы.

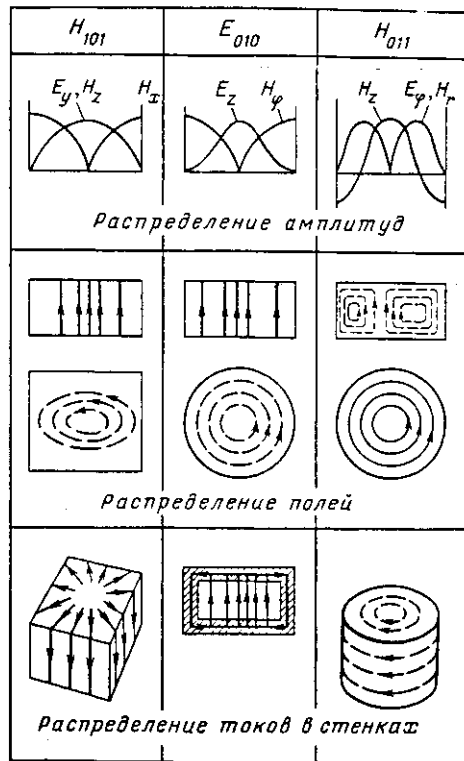
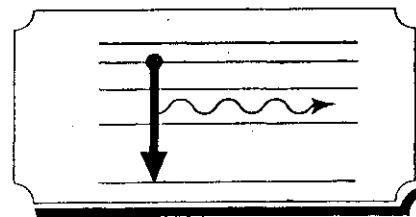


Рис. 4.5. Картины полей в объемных резонаторах (сплошные линии — электрическое поле, штриховые — магнитное)



Глава 5

ОПТИЧЕСКИЕ И РАДИАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

К оптическим и радиационным отнесены воздействия электромагнитными волнами с длинами менее 10 мм и потоками частиц больших энергий. Это соответствует спектру частот электромагнитных волн, начиная с 10^{10} Гц, инфракрасной, видимой, ультрафиолетовой области и рентгеновскому излучению, кончая гамма-излучением с частотой 10^{19} Гц.

В рассматриваемом диапазоне свет проявляет не только волновые свойства (дифракция, интерференция, поляризация и др.), но и квантовые или корпускулярные, такие как фотоэффект, излучение и поглощение атомов и др. В то же время движущиеся частицы проявляют волновые свойства (дифракция электронов). Этот корпускулярно-волновой дуализм материи лежит в основе квантовой механики.

Излучение электромагнитных волн может отличаться от других излучений такой характеристикой, как когерентность. Некогерентным является тепловое излучение нагретых тел и плазмы, когерентное излучение создается оптическими квантовыми генераторами — лазерами.

Радиационные воздействия включают как электромагнитные (рентгеновское и γ -излучение), так и корпускулярное излучение (ускоренные электроны, быстрые заряженные частицы). Источниками радиационного воздействия служат радиоактивные изотопы и специальные ускорители частиц.

5.1. НЕКОГЕРЕНТНОЕ ОПТИЧЕСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Все нагретые тела независимо от их агрегатного состояния испускают излучение, называемое тепловым или температурным. Это излучение происходит в виде спектра частот хаотически, несогласованно во времени и пространстве, т.е. некогерентно. Мощность излучения $d\Phi$ с элементарной площадки ΔS в телесном угле $d\Omega$, составляющем угол θ с направлением нормали к площадке, равна

$$d\Phi = J \Delta S \cos \theta d\Omega, \quad (5.1)$$

где J — энергетическая яркость (удельная интенсивность излучения).

Изотропное равновесное тепловое излучение характеризуется энергетической светимостью (интегральной испускательной или излучательной способностью):

$$I = \pi J, \quad (5.2)$$

и объемной плотностью энергии

$$\rho = 4I/c, \quad (5.3)$$

где c — скорость света.

Помимо интегральных характеристик J , I и ρ , описывающих излучение во всем спектре, аналогичные соотношения описывают излучение в узком интервале спектральными или монохроматическими величинами J_ν , I_ν и ρ_ν или J_λ , I_λ , ρ_λ .

Тепловое излучение имеет сплошной спектр. В соответствии с законом Кирхгофа отношение испускательной способности тела E_ν к его поглотительной способности A_ν при данной температуре есть универсальная функция частоты ν и абсолютной температуры:

$$E_\nu/A_\nu = I(\nu, T), \quad (5.4)$$

называемая спектральной плотностью излучения абсолютно черного тела, для которого $A_\nu = 1$. Температурная зависимость теплового излучения дается формулой Планка:

$$I(\nu, T) = 2\pi h\nu^3/c^2 [\exp(h\nu/kT) - 1],$$

где $I(\nu, T)$ — энергия излучения в интервале частот $\Delta\nu$; h — постоянная Планка; k — постоянная Больцмана; c — скорость света в вакууме; T — абсолютная температура.

Поскольку $\nu = c/\lambda$, формулу Планка записывают также в виде

$$I(\lambda, T) = 2\pi hkc^2/\lambda^5 [\exp(hc/\lambda kT) - 1]. \quad (5.5)$$

В соответствии с двумя законами Вина максимум лучеиспускающей способности пропорционален пятой степени абсолютной температуры

$$\lambda_{\max} = c_1 T^5 \quad (5.6)$$

и с изменением температуры смещается обратно пропорционально ей:

$$\lambda_{\max} = c_2/T, \quad (5.7)$$

где c_1 и c_2 — постоянные Вина; $c_1 = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^5)$; $c_2 = 2898 \text{ мкм} \cdot \text{К}$; λ_{\max} — длина волны, на которую приходится максимум испускательной способности, мкм.

В длинноволновой области спектра при $\lambda T > 700\,000 \text{ мкм} \cdot \text{К}$ с точностью до 10% и при $\lambda T > 1\,400\,000 \text{ мкм} \cdot \text{К}$ с точностью до 1% справедлив закон Рэлея–Джинса

$$I(\lambda, T) = 2\pi ckT/\lambda^4, \quad (5.8)$$

который следует из формулы Планка (5.5), если экспоненту аппроксимировать выражением $1 + (hc/\lambda kT)$. Интегрирование формулы Планка

(5.5) по всем длинам волн приводит к формуле Стефана–Больцмана:

$$I = \sigma T^4, \quad (5.9)$$

где I — интегральная лучеиспускающая способность абсолютно черного тела; $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$ — постоянная Стефана–Больцмана; T — абсолютная температура.

Для реальных тел, отличающихся от абсолютно черного, в соответствии с законом Кирхгофа (5.4) в расчетах надо учитывать их спектральные или интегральные поглотительные способности, которые всегда меньше единицы. По характеру излучения нечерные тела делятся на тела с селективным и серым излучением. Распределение энергии в спектре для трех типов излучателей (черного, серого и селективного) показано на рис. 5.1. Серыми излучателями являются твердые тела с шероховатыми поверхностями, а селективными — с полосовым спектром излучения — газы и непрерывным — металлы и оксиды.

Помимо теплового излучения газы, жидкости и твердые тела могут давать люминесцентное излучение, возбуждаемое под воздействием света, электрического тока, химических реакций и других возбудителей (кроме теплового). По Видеману–Вавилову, к люминесценции относят излучение, превышающее тепловое излучение при данной температуре и имеющее длительность, значительно превосходящую период возбуждающих световых волн [1]. Явления люминесценции классифицируют по типу возбуждения и характеристикам элементарных процессов.

Искусственные электрические источники света ведут свою родословную от знаменитой "электрической свечи" П.Н.Яблочкова (1876 г.) и лампы накаливания А.Н.Лодыгина (1870 г.).

Источники некогерентного оптического излучения по физической природе можно разделить на следующие группы [2,3]:

источники теплового излучения, возникающего в результате нагрева твердых тел или сжигания горючего вещества;

электролюминесцентные источники излучения, возникающего при прохождении электрического тока через газ или пары металлов;

источники смешанного излучения, в которых одновременно происходят электролюминесценция и тепловое излучение.

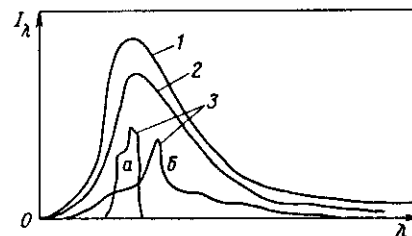


Рис. 5.1. Спектральное распределение энергии черного (1), серого (2) и селективного (3) излучателей:

а — полосовое; б — непрерывное селективное излучение

Наибольшее применение нашло инфракрасное излучение (ИК-излучение), обнаруженное экспериментально английским астрономом В.Гершелем в 1800 г. по нагреву термометра, помещенного в спектро-скопе в темную область за красными лучами. Существование плавного перехода от микрорадиоволн (СВЧ) к инфракрасному излучению было экспериментально показано опытами советского физика А.А.Глаголь-евой-Аркадьевой в 1924 г. с помощью так называемого массового излучателя, в котором электрический разряд между металлическими опилками в масле генерировал электромагнитные волны в диапазоне от 82 см до 5 см. Весь диапазон инфракрасных лучей разбивают на три поддиапазона: 0,76...1,5 мкм — коротковолновый (ближнее ИК-излучение); 1,5...15 мкм — средневолновый; 15...1000 мкм — длинноволновый (дальнее ИК-излучение).

В качестве источников некогерентного ИК-излучения служат электрические излучатели с открытыми телами накала и ИК-излучатели с телами накала в стеклянных оболочках [3].

Тепловые излучатели имеют, несмотря на многие достоинства, один существенный недостаток: их к.п.д. не может превысить 14% от максимальной теоретической величины 680 лм/Вт, причем для достижения этого наибольшего к.п.д. необходимо, чтобы температура излучающего тела составила 6000 К [4]. Указанный недостаток преодолевается в газоразрядных излучателях, для которых это ограничение отсутствует и в принципе можно получить выход до 680 лм/Вт при большей плотности светового потока и без существенного повышения средней температуры.

В газоразрядных лампах используется излучение положительного столба низкого давления или непосредственно, или путем последующего возбуждения флуоресценции ультрафиолетовым излучением (люминесцентные лампы). В натриевых и ртутных лампах в качестве источника света используется дуга с горячим катодом, которая зажигается в парах указанных элементов. Величина давления в лампе определяется ее рабочей температурой, поэтому вакуумный объем, в котором происходит разряд, термически изолируют, заключая лампу в еще один вакуумированный стеклянный баллон. Лампы работают на переменном токе, и поэтому каждый электрод снабжен термоэлектронным эмиттером электронов в виде слоя оксида. Зажигание и разогреть лампы происходят под воздействием высоковольтных импульсов, вырабатываемых при размыкании индуктивной цепи или при введении дополнительного газа (неона).

Мощным импульсным источником некогерентного света является искровой разряд, примером которого может служить вспышка молнии.

Помимо свободных искровых разрядов в атмосфере высокого давления используют также скользящие и капиллярные искровые разряды. Так, для накачки лазеров (см. далее) используют специальные импульсные лампы-вспышки, заполненные ксенонот. Типичные рабочие значения ламп-вспышек составляют: излучаемая световая энергия 2-10⁴ Дж, время вспышки 10⁻³ с, излучаемая мощность 2-10⁷ Вт.

Воздействие лучистого потока энергии на технологические объекты определяется как свойствами излучателей, так и оптическими свойствами среды, отделяющей излучатель от объекта, свойствами окружающих элементов аппарата и самого обрабатываемого вещества. Длинноволновое излучение вызывает в основном нагрев обрабатываемых веществ, а коротковолновая часть спектра может вызвать фотохимические реакции.

Задача нагрева решается в рамках задач теплообмена излучением, т.е. определяя плотность излучения на поверхностях теплообменивающихся тел по заданным температурным распределениям (прямая задача), либо отыскивают температуры по значениям радиационных потоков (обратная задача). В более общей постановке эти задачи относятся к процессам переноса энергии излучения [5]. Дифференциальное уравнение переноса, определяющее изменение интенсивности излучения в поглощающей и излучающей среде, в стационарном случае имеет вид:

$$dI_{\lambda}/ds = -\kappa_{\lambda}I_{\lambda} + \epsilon_{\lambda},$$

где I_{λ} — монохроматическая интенсивность излучения; κ_{λ} и ϵ_{λ} — спектральные коэффициенты поглощения и излучения, соответственно; s — координата по оси пучка в направлении излучения.

В общем случае, когда среда не только поглощает и излучает, но и рассеивает излучение, в уравнение переноса, записанное для некоторой точки M , входят коэффициенты ослабления κ_{λ} и плотность объемного эффективного излучения $\eta_{\text{эл}}(M)$:

$$dI_{\lambda}(M, s)/ds = -\kappa_{\lambda}(M)I_{\lambda}(M, s) + \eta_{\text{эл}}(M)/4\pi. \quad (5.10)$$

Для систем произвольной конфигурации от дифференциальных уравнений переноса переходят к интегральным [5]. Вывод интегральных уравнений излучения, описывающих перенос излучения в поглощающих средах, сводится к совместному рассмотрению всех видов излучения и решению уравнения переноса для интенсивности $I_{\lambda}(M, s)$ из уравнения (5.10). Объемный характер теплообмена излучением в поглощающих средах зависит от молекулярных свойств среды. Для чистых газов излучение и поглощение носит четко выраженный селективный характер, их спектр является полосатым. Поэтому при выборе необходимого воздействия требуется знание спектральных характеристик оптических констант веществ. Задачи, связанные с переносом энергии в аэродисперсных системах, требуют анализа дисперсного состава твердой или жидкой фазы и учета индикатрис их рассеяния в зависимости от длины волны.

5.2. КОГЕРЕНТНЫЕ ИЗЛУЧЕНИЯ

Большая часть источников света является некогерентной вследствие пространственной протяженности и немонахроматичности, что обусловлено конечной длительностью излучения. В когерентной электромагнитной волне постоянны или изменяются не хаотически, а по

определенному закону такие характеристики, как амплитуда, частота, фаза, направление распространения и поляризация. Строго монохроматическая волна всегда когерентна. Взаимная когерентность нескольких некогерентных волн обуславливается одинаковым набором частот и неизменной во времени разностью фаз.

Полностью когерентные и полностью некогерентные пучки — это теоретические идеализации. Отсутствие пространственной и временной когерентности источников света существенно снижает их практическую ценность, так как ставит предел получению высокоинтенсивных пучков вследствие дифракционных расхождений, хроматической абберации, необходимости существенного увеличения температуры. Например, из формулы Планка (5.5) следует, что в интервале частот 10^9 Гц с 1 км^2 поверхности Солнца на Землю падает всего 0,01 Вт и для получения 100 Вт/см^2 потребовалась бы температура в 10^{12} К. В то же время существуют генераторы монохроматического радиоизлучения, дающие 1000 Вт/см^2 и более; если им приписать условную температуру, то она превзойдет указанную выше.

Создание мощных монохроматических источников света связано с формированием новой области физики — квантовой электроники [6].

Еще в 1917 г. А.Эйнштейн выдвинул гипотезу о существовании не только спонтанных, но и вынужденных (стимулированных или индуцированных) переходов в атомах, сопровождающихся излучением. Попытка обнаружения стимулированного излучения в газовом разряде была предпринята Р.Ландебурном в 30-е годы, а в 1940 г. В.А.Фабрикант сформулировал необходимые для этого условия. После второй мировой войны многие физики вернулись в лаборатории, привнеся в работу опыт, полученный с радиолокационной техникой СВЧ. „Одним из таких физиков, занявшихся СВЧ-спектроскопией, — как пишет Дж. Пирс [7], — был Чарльз Таунс . . . В 1951 г., сидя на парковой скамейке в Вашингтоне перед деловой встречей, Таунс впервые представил себе принцип, на котором сейчас базируется действие лазера”. В 1954 г., почти одновременно, Н.Г. Басовым и А.М. Прохоровым в СССР (в Физическом институте им. П.Н. Лебедева) и Ч. Таунсом с сотрудниками в США (в Колумбийском университете) был создан первый молекулярный генератор на аммиаке, излучающий радиоволны с длиной волны около 1 см. Эта работа была отмечена Нобелевской премией. В 1960 г. Т. Мейман (фирма “Хьюз”, США) создал первый в мире рубиновый оптический квантовый генератор. Дальнейшее развитие квантовой электроники и нелинейной оптики — результат работы многих отечественных и зарубежных ученых [8].

Приборы, принцип действия которых основан на вынужденном излучении, используемые в диапазоне СВЧ (0,34–10 мм) для усиления генерации электромагнитных колебаний, получили название “мазер”. Это слово происходит от первых букв английских слов “microwave amplification by stimulated emission of radiation”, что означает „усиление микроволн с помощью вынужденного излучения”. Появившиеся позднее приборы, работающие в оптическом диапазоне, называли лазерами. Термин “лазер” образован в результате замены буквы “m” в слове мазер на букву “l” (в английском названии замены microwave на light — свет) и означает усиление света с помощью вынужденного излучения [6]. В отечественной литературе лазеры также называют оптическими квантовыми генераторами (ОКГ). Термины “свет” и “оптика” использованы здесь для обозначения излучения не только в

видимой, но также и в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра.

Действие лазеров основано на энергетических переходах в квантовой системе [9]. При прохождении через среду световой волны с частотой ν , соответствующей разности каких-либо двух энергетических уровней W_2 и W_1 атомов или молекул, выполняется соотношение

$$h\nu = W_2 - W_1, \quad (5.11)$$

где h — постоянная Планка.

Световая волна со спектральной плотностью $\rho(\nu)$ может вызвать процессы двух типов. Атомы, находящиеся на нижнем уровне W_1 с заселенностью N_1 , поглощая энергию, будут переходить на верхний уровень W_2 с заселенностью N_2 . Атомы, находящиеся на верхнем уровне W_2 , вследствие вынужденного излучения квантов будут переходить на уровень W_1 . В результате переходов первого типа световой пучок теряет в единицу времени некоторую долю фотонов, а второго типа — получает фотоны; поглощенная удельная энергия в интервале частот составит:

$$\Delta W(\nu)d\nu = h\nu\rho(\nu)c^3(N_1 - N_2)a_{21}(\nu)d\nu/8\pi h\nu^3,$$

где $a_{21}(\nu)d\nu$ — вероятность спонтанного излучения в интервале $d\nu$.

В условиях термодинамического равновесия заселенность нижних уровней больше, чем верхних, т.е. $N_1 > N_2$, а значит $\Delta W(\nu) > 0$. Однако, если создать искусственно инверсную заселенность верхних уровней так, что $N_2 > N_1$, то вместо поглощения волны в такой среде будет происходить ее усиление. Среда с инверсной заселенностью энергетических уровней называется активной. Создание такой среды является первым условием работы лазера. Второе условие работы лазера связано с необходимостью обратной связи между светом и излучающими атомами. Для этого рабочее вещество помещают между двумя зеркалами так, что часть излучаемой световой энергии все время остается внутри его, вызывая вынужденное излучение все новыми и новыми атомами. Одно из зеркал выполняют полупрозрачным, и через него выходит генерируемый пучок. Наконец, третье условие работы лазера заключается в том, что усиление излучения в рабочем веществе должно быть больше некоторого порогового значения, зависящего от коэффициента отражения полупрозрачного зеркала.

В зависимости от используемого рабочего тела (активной среды) различают лазеры твердотельные, жидкостные, газовые, молекулярные электроионизационные, газодинамические, химические и на красителях [10].

В твердотельных лазерах в качестве активной среды используют как диэлектрики (рубин, стекло с добавками неодима, алюмоиттриевый гранат — АИГ), так и полупроводники (например, арсенид галлия). В газовых лазерах активной фазой могут быть чистые газы (Br, Ne, Kr, Xe) или смеси газов (He — Ne, CO₂—N₂—He). К.п.д. твердотельных лазеров лежит в пределах 0,01–4%, а газовых 8–30%, причем наиболь-

шие мощности достигаются в газовых лазерах с неизменной прокачкой активной среды, например CO.

По временному режиму работы лазеры могут быть импульсными, непрерывными и импульсно-периодическими, а по возможности регулировки частоты — с фиксированной частотой или перестраиваемые.

Схема импульсного рубинового лазера показана на рис. 5.2, а. Лазер состоит из рубинового стержня 1, импульсной лампы-вспышки 2, электрода поджига 3 и двух источников питания: системы поджига 7 и лампы вспышки 5. Уровни энергии встроенных в решетку оксида алюминия (Al_2O_3) примесных атомов хрома (Cr^{3+}) с концентрацией 0,05% показаны на рис. 5.2, б. При активации импульсом света лампы-вспышки (накачке) электроны переходят из основного состояния 1 на полосу 2, а с этой полосы за очень короткое время в результате взаимодействия с кристаллической решеткой переходят на узкий нижележащий уровень 3.

Переход 2-3 является безызлучательным. Возвращение электронов с уровня 2 на исходный уровень 1 сопровождается излучением на длине волны 694,3 нм (красный цвет). Оба конца рубинового стержня покрыты отражающими слоями (4 и 6 на рис. 5.2, а, причем слой 4 выполнен полупрозрачным). После многократных отражений в оптическом резонаторе, образованном зеркалами и рубиновым стержнем, происходит усиление излучения и образуется мощный когерентный пучок с плоским фронтом,двигающимся вдоль оси кристалла и выходящим через полупрозрачное зеркало 4 (рис. 5.2, а). Генерация излучения продолжается до тех пор, пока заселенности уровней 1 и 2 не сравняются. Лазер на кристалле рубина длиной от 20 до 25 см и диаметром 1,5 см при накачке с помощью светового импульса длительностью 10^{-3} с излучает в течение времени такого же порядка импульс мощностью 1 кВт.

В настоящее время наряду с рубином в твердотельных лазерах в качестве активного элемента используют стекла с неодимом и алюмо-

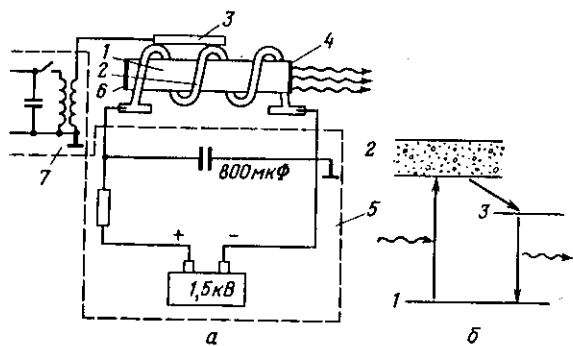


Рис. 5.2. Импульсный рубиновый лазер: а — схема; б — энергетические уровни

иттриевым гранатом (АИГ) на длину волны 1,06 мкм, которые имеют меньший порог возбуждения и обеспечивают более высокий к.п.д. Энергетические характеристики твердотельных лазеров во многом зависят от теплофизических характеристик рабочего тела. При необходимости получения большой частоты следования импульсов предпочтение отдают активным элементам на кристаллах АИГ, выдерживающих без разрушения значительные тепловые нагрузки. Последние допускают при частотах следования импульсов 10–100 Гц среднюю мощность излучения порядка 100 Вт, а также непрерывное излучение мощностью более 100 Вт. В режиме модуляции добротности, осуществляемом при непрерывной накачке с помощью акусто-оптического затвора, достигаются частоты повторения импульсов 1–40 кГц при пиковой мощности 1–5 кВт и средней мощности 50 Вт.

Отличительной особенностью газовых лазеров является то, что в них вещество имеет малую плотность, поэтому возможность его разрушения исключена. Возбуждение газов происходит в результате упругих и неупругих столкновений, ионизации и рекомбинации, диссоциации, химических реакций и других процессов. Это приводит к разнообразным методам создания инверсной заселенности (электрический разряд, оптическая накачка, химические реакции и др.).

Классическим газовым лазером является гелий-неоновый лазер, работающий на смеси гелия и неона с соотношением от 7:1 до 5:1. В газовых (молекулярных) лазерах на CO_2 смесь CO_2-N_2-He возбуждается в режиме тлеющего разряда. Для создания инверсии заселенностей используется резонансная передача энергии от одного из компонентов — молекулярного азота — молекулам CO_2 ; присутствующий в смеси гелий способствует ее охлаждению вследствие своей большой теплопроводности. Переходы между рабочими уровнями сопровождаются генерацией излучения на длине волны 10,6 мкм. На лазерах этого типа получены наибольшие уровни выходной мощности, а также наиболее высокие (10–30%) значения к.п.д. по сравнению с другими лазерами.

Мощность, излучаемая лазером в режиме свободной генерации, т.е. без дополнительного управления, соизмерима с мощностью лампы накачки. Более высокая мощность может быть получена в режиме модулирования добротности, при котором резонатор помещается в быстродействующий оптический затвор. После накопления достаточной энергии затвор открывается на короткое время. Для резонатора длиной 60 см длительность импульса составляет 10–20 нс и при энергии 1 Дж пиковая мощность достигает 50–100 МВт. Поскольку в лазерном резонаторе возможны многомодовые колебания, для увеличения мощности используют также режим синхронизации или захвата мод, позволяющий генерировать более короткие (пикосекундные) импульсы [11].

Для дальнейшего увеличения энергии импульса его усиливают в многокаскадной последовательности лазерных усилителей, в которых площадь поперечного сечения увеличивается от начального каскада к конечному. При диаметре резонатора конечного каскада 10–30 см

энергия импульса возрастает до 10–1000 Дж при сохранении направленности. Включение ряда (10–100) параллельных усилительных каскадов с последующим суммированием на одном объекте позволяет в такой многоканальной установке повысить энергию от 10 до 100 кДж. На этих принципах в ряде стран создаются грандиозные мощные лазерные установки, являющиеся вершиной инженерного искусства в этой области.

Для селективного воздействия большое значение имеет возможность перестройки длины волны, излучаемой лазером. В работе [11] описан перестраиваемый импульсный лазер на CO_2 с поперечным разрядом при атмосферном давлении газа. Средняя выходная мощность варьируется в пределах 0,1–2 МВт/см²; площадь сечения пучка составляет 8 см². Резонатор этого лазера представляет собой разрядную трубку длиной 2,43 м, по которой прокачивается газ со скоростью $1,4 \cdot 10^8$ см³/ч. В энергетической диаграмме молекул CO_2 содержатся два низких колебательных уровня, которым соответствуют волновые числа 1388 и 1286 см⁻¹. В результате колебательно-вращательных переходов эмиссионный спектр содержит линии от 923 до 990 см⁻¹ и от 1023 до 1090 см⁻¹. С помощью дифракционной решетки, размещаемой на конце трубки резонатора, можно настроить излучение лазера на один из необходимых максимумов излучения.

Мощные лазеры с перестраиваемой длиной волны выполняют в видимой и ультрафиолетовой областях спектра на красителях, а в инфракрасной – на полупроводниках. Для накачки используются мощные импульсные лампы на парах меди.

Конструкция лазеров на органических красителях отличается от конструкции газовых и твердотельных лазеров. Активное вещество представляет собой органический растворитель (метиловый спирт), в котором растворено небольшое количество красителя, например родамина. Из основного энергетического состояния молекулы вещества после облучения попадают в возбужденное, имеющее вид широкой полосы, содержащей множество колебательных и вращательных уровней. После этого перехода молекулы красителя за очень короткое время совершают безызлучательный переход с выделением тепла на самые нижние уровни этого возбужденного состояния. Таким образом достигается инверсная заселенность между нижними уровнями возбужденного и верхними невозбужденного состояний.

Переход из возбужденного состояния в невозбужденное приводит к генерации лазерного излучения, которое может происходить в широкой области длин волн, соответствующей разности энергетических состояний уровней. Возможность перестройки лазеров на красителях основана на том, что спектр незаселенных уровней основного состояния довольно широк. Перестройка осуществляется введением в резонатор элемента, селективирующего по длинам волн, например дифракционной решетки, используемой в качестве одного из зеркал. Средняя мощность лазеров составляет 0,1–1 кВт и более, частота повторения лазерных импульсов 10–50 кГц. В лазерах на красителях требуется быстрая прокачка раствора и принятие специальных мер,

обеспечивающих защиту раствора от фотохимических превращений; к.п.д. перестраиваемых лазеров на красителях лежит в пределах 0,1–1%.

Одним из перспективных типов лазеров являются химические лазеры, в которых инверсия заселенностей создается в ходе химической реакции. Первый эффективный химический лазер был создан в 1969 г. в Институте химической физики АН СССР В.Л. Гальрозе с сотрудниками при использовании реакции фторирования водорода. В подобных лазерах (на молекулах HF) достигаются мощности непрерывной генерации 1–10 кВт на длине волны 2,7 мкм, а на молекулах DF – на длине волны 3,6 мкм.

Для передачи лазерного излучения технологическому объекту и управления пучком служат специальные энергетические оптические системы [10]. С помощью фокусирующих, отражающих и преломляющих оптических элементов излучение лазера может быть подведено к заданным зонам обработки. Для изменения направления излучения с длиной волны, лежащей в видимой и ближней инфракрасной частях спектра, используют призмы полного внутреннего отражения и интерференционные зеркала с многослойными диэлектрическими покрытиями. На длине волны 10,6 мкм применяют зеркала с покрытиями из золота и алюминия. Для перемещения луча в пространстве используют системы подвижных зеркал. В промышленных лазерах применяют фокусирующие системы телескопического и проекционного типов.

Номенклатура выпускаемых отечественной промышленностью лазеров и их характеристик приведена в справочнике [12].

5.3. ИОНИЗИРУЮЩИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ

К ионизирующим относятся электромагнитные излучения высокой энергии – рентгеновские и γ -лучи, корпускулярные излучения высокой энергии – быстрые электроны, протоны, нейтроны, дейтроны, α -частицы, осколки деления ядер, ядра отдачи, возникающие при ядерных реакциях, потоки тяжелых ионов [13].

Рентгеновские лучи и γ -лучи представляют собой электромагнитное излучение с очень малыми длинами волн; они относятся к классу частиц фотонов и имеют нулевую массу покоя, в отличие от корпускулярных излучений.

Рентгеновские лучи занимают широкий диапазон длин волн от 80 до 0,00001 нм. Спектр излучения в зависимости от возникновения делится на сплошной (тормозное излучение) и характеристический: торможение заряженных частиц (двигающихся с начальной скоростью v_0) в поле атомов вещества приводит к рентгеновскому излучению с граничной частотой

$$v_0 = mv_0^2/2h = eU/h,$$

где U – приложенная разность потенциалов.

Характеристические линии спектра зависят от переходов между энергетическими уровнями атома

$$h\nu = E_i - E_f,$$

где E_i и E_f — энергии связи электронов на начальном и конечном уровнях электронного перехода.

Источниками рентгеновских лучей являются рентгеновские трубки, представляющие собой в простейшем случае двухэлектродные вакуумные приборы.

В 1895 г. Рентген писал: "Опытами, специально поставленными для решения вопроса о месте возникновения X-лучей, надежно установлено, что наиболее сильно фосфоресцирующее пятно на стенке разрядной трубки является главным центром, из которого испускаются X-лучи во всех направлениях. X-лучи исходят из того места, где, по данным различных исследователей, катодные лучи испытывают соударение со стеклянными стенками трубки". Именно это сообщение положило начало исследованиям А.Беккереля, которые привели его к открытию в 1896 г. явления радиоактивности. В 1897 г. Резерфорд устанавливает, что радиоактивное излучение состоит из трех различных компонент: некая проникающая — β -лучами; в этом же году Дж.Томсон устанавливает существование электрона.

В 1900 г. Виллард нашел третью компоненту излучения, испускаемого радиоактивными веществами, так называемые γ -лучи. Эти лучи испускаются атомными ядрами в результате естественных или искусственных превращений или вследствие торможения заряженных частиц, аннигиляции пар частиц и распадов частиц. Длина волн γ -лучей большинства ядер лежит в пределах от 0,0001 до 0,1 нм. γ -лучи с энергией до 100 кэВ (мягкие γ -лучи) ничем кроме своего ядерного происхождения не отличаются от характеристических рентгеновских лучей. Поэтому часто термин " γ -лучи" применяют для обозначения электромагнитного излучения любой природы, если его энергия больше 100 кэВ. Фотоны, возникающие в процессах аннигиляции и распадов, называют γ -квантами.

Источниками электронов служат радиоактивные изотопы (главным образом ^{90}Sr) и различные ускорители электронов.

Электрон является элементарной частицей, имеющей отрицательный электрический заряд $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл, массу покоя $m_0 = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг; максимальный "размер" электрона около 10^{-14} м. Электрон обладает спиновым моментом количества движения. Электроны испускаются из тел вследствие явления термоэлектронной эмиссии и при радиоактивных превращениях. Плотность тока термоэлектронной эмиссии катодов зависит от температуры согласно закону Ричардсона—Дэшмана:

$$I = AT^2 \exp(-eU/kT),$$

где A — постоянная Ричардсона, равная для большинства металлов $4 \cdot 10^5 - 7 \cdot 10^5$ А/(м²·К²); eU — работа выхода электронов; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Для создания электронных пучков используют специальные электронные пушки с катодами в виде проволочной петли из вольфрама или сплава вольфрама с рением [14]. Плотность тока термоэлектронной эмиссии достигает 5 А/см². В игольчатых катодах к вершине петли прикрепляют иглу с радиусом кривизны менее 1 мкм, с поверхности которой в полях напряженностью $10^7 - 10^8$ В/см в результате электронной эмиссии плотность тока возрастает до 10^4 А/см². В технологических установках с интенсивными (сильноточными) электронными потоками находят применение плазменные эмиттеры на основе тлеющих и дуговых разрядов [15]. В этих эмиттерах площадь и форма эмиссионной границы определяется свойствами плазмы и условиями токоотбо-

ра. При температуре электронов $T_e = 10^4$ К и концентрации 10^{18} м⁻³ из плазменного эмиттера можно получить токи плотностью 10^3 А/см² с большой площади.

В генераторах электронных пучков электроны, эмиттированные катодом под действием ускоряющих и фокусирующих электростатических, а в ряде случаев и магнитных полей, формируются в пучок. Электростатический генератор состоит из катода, блока управляющих электродов и анода. Основными параметрами электронных пушек являются мощность и диаметр пучка. В различных процессах используют пушки мощностью от 10 Вт до 1 кВт с диаметром пучков от 10^{-5} до 10^{-1} мм и удельной поверхностной мощностью до 10^6 Вт/см², пушки с удельными поверхностными мощностями от 10^6 до 10^8 Вт/см² и, наконец, пушки мощностью от 1 до 100 кВт, удельной поверхностной мощностью от 10^6 до 10^7 Вт/см² и диаметром пучка от нескольких десятых долей миллиметра до нескольких миллиметров.

Для проведения процессов плавки, испарения и термообработки применяют пушки со средней и большой мощностью пучков (от 5 до 1200 кВт), удельной поверхностной мощностью от нескольких десятков киловатт на квадратный сантиметр с диаметром пучков до 100 мм. По применяемым ускоряющим напряжениям различают установки низкого (20–200 кВ), среднего (от 200 до 600 кВ) и высокого (600 кВ – 5 МВ) напряжения. Ускоряющее напряжение технологических электронно-лучевых установок находится в пределах 10–150 кВ, а в химических электронно-лучевых процессах – 300 кВ, реже 1 МВ и выше. В диапазоне ускоряющих напряжений 10–150 кВ скорость электронов составляет 0,2–0,6 скорости света. При напряжении выше 100 кВ следует учитывать релятивистские эффекты, так как кинетическая энергия электрона, ускоренного в поле напряжением U до скорости v , равна

$$W = eU = \frac{m_0 v^2}{2} \left(1 + \frac{3}{4} \left(\frac{v}{c} \right)^2 + \frac{5}{8} \left(\frac{v}{c} \right)^4 + \dots \right).$$

Ускорители заряженных частиц — это установки для получения пучков протонов, электронов, дейтронов, α -частиц с энергией от 100 кэВ до десятков ГэВ. Различают три группы ускорителей [16]:

1) электростатические линейные ускорители, в которых энергия сообщается частице при однократном прохождении большой постоянной разности потенциалов;

2) резонансные линейные ускорители, в которых соблюдается синхронизация между изменениями электрического поля волны и движением частиц;

3) циклические ускорители протонов и электронов (циклотроны, фазотроны, синхрофазотроны), в которых частицы совершают большое число оборотов по замкнутым орбитам с соблюдением синхронизации между их движением и изменением во времени переменного электрического поля.

В качестве ускорителей электронов используют электростатические генераторы Ван-де-Граафа и линейные ускорители. Применяют также трансформаторы с изолированным сердечником, динамитроны и резонансные трансформаторы большой мощности. Все эти машины, за исключением линейных ускорителей, являются по существу генераторами высокого напряжения, прилагаемого к ускорительной трубке, в которой поддерживается высокий вакуум. Положительный потенциал и энергия ускоряемых электронов увеличиваются по мере удаления от катода. В результате прохождения по всей трубке пучок ускоряется и выпускается через специальное окно, выполненное из алюминиевой фольги толщиной около 0,25 мм или титана толщиной примерно 0,12 мм. С целью охлаждения окно выполняют в виде сдвоенных слоев с зазором, через который продувается поток газа. Допустимая нагрузка тока пучка на фольгу составляет несколько миллиампер на 1 см длины.

При воздействии на технологические объекты предусматривают в ускорителях управление пучком электронов, обеспечивающее изменение напряжения пучка для вывода его в заданном направлении, и управление средней плотностью пучка, используя временную развертку, а также концентрирование или деконцентрирование пучка. Перед выпуском пучка электронов из окна пучок обычно рассеивают с помощью переменного магнитного поля, чтобы его ширина соответствовала ширине облучаемого материала. Наряду с односторонним используют двухстороннее облучение и сложные линзовые системы для воздействия на объекты сложной (цилиндрической) формы [17].

В 1970-е годы был разработан новый тип низкоэнергетического (0,15–0,3 МэВ) ускорителя электронов с линейным катодом [18]. Отличительная особенность этих ускорителей заключается в большой силе тока пучка. Основной частью ускорителя является электронная пушка, размещенная вдоль оси цилиндрической вакуумной камеры. Катодом служит длинная непрерывно нагреваемая проволока или лента из вольфрама. Применяют также катоды прямого накала с напаянным на ленту эмиттером из гексаборида лантана. Катод окружен оболочкой, покрытой решеткой, на которую подается высокое напряжение от генератора, анодом служит вакуумное окно из тонкой металлической фольги. Ширина электронного пучка в этом ускорителе имеет большую величину (до 200 см), равную длине катода. Для облучения более широких изделий выпускают установки с двумя и более ускорительными трубками. Параллельное размещение нескольких катодов позволяет значительно расширить зону электронного пучка.

В типичных ускорителях для радиационно-химических установок электроны имеют энергию от 0,1 до 10 МэВ, мощность от 25 до 150 кВт; сила тока в пучке 20–200 мА.

Тяжелыми являются все ионы, масса которых больше, чем масса ядра гелия (^4He). Ионы образуются из нейтральных молекул или атомов при ионизации электронным ударом, фотоионизации, химичес-

кой или термической ионизации, ионизации в результате соударений с другими ускоренными ионами и т.д. Ионный поток характеризуют током пучка, однородностью, распределением по энергиям и другими величинами. Мощные ионные источники выполняют также на основе плазмотронов. Для ускорения тяжелых ионов используют циклотроны [19]. Например, циклотрон У-300 позволяет получить интенсивные пучки всех ионов, вплоть до германия ($Z = 32$) с энергией 5–8 МэВ/нуклон. На синхрофазотроне в Объединенном институте ядерных исследований в г. Дубне получены пучки дейтронов с энергией 11 ГэВ, ионов гелия (α -частиц) с энергией 22 ГэВ и ионов углерода с энергией около 66 ГэВ.

Одним из источников ионизирующего излучения являются ядерные излучения, сопровождающие различные ядерные превращения и реакции (α -распада, захват нейтронов, деление и др.). Важное практическое значение имеют долгоживущие нуклиды: ^{60}Co (с периодом полураспада $T_{0,5} = 5,1$ года), получаемый по реакции $^{59}\text{Co}(n, \gamma)$, на что идет часть нейтронов активной зоны ядерных реакторов; ^{137}Cs ($T_{0,5} = 30$ лет) обычно в смеси с ^{134}Cs ($T_{0,5} = 2,2$ года) и ^{90}Sr ($T_{0,5} = 28$ лет), образующийся с большим выходом при делении тяжелых ядер в активной зоне ядерных реакторов [20].

Радионуклид ^{60}Co распадается с испусканием γ -излучения с энергией 0,31 МэВ и двух γ -квантов с энергиями 1,17 и 1,33 МэВ (за расчетную принимают энергию 1,25 МэВ). Убыль ядер в результате радиоактивного распада составляет 1% в месяц. Максимальная теоретическая активность ^{60}Co составляет 1200 Ки/г.

Радионуклид ^{137}Cs имеет энергию излучения γ -квантов 0,67 МэВ.

Перечисленные радионуклиды выделяются из смеси осколков, накапливающихся в твэлах, и в виде тех или иных химических соединений составляют основу специально изготавливаемых источников излучения различной мощности. Так, для жидкофазных процессов используют облучатели небольшой γ -мощности около 10^4 – 10^5 г-экв Ra (0,1–1 кВт), для обработки блочных систем 10^5 – 10^6 г-экв Ra (1–10 кВт) и для ряда установок десятки миллионов г-экв Ra (сотни киловатт). В гамма-установках первого поколения типа К-60 000 внутренний диаметр облучателей составлял от 6 до 24 см, максимальная мощность поглощенной дозы* в объеме 0,7–10 л находилась в пределах 70–2 Гр/с, а в плоскостных облучателях длиной 32 см и расстоянием между плоскостями от 5 до 25 см – соответственно 55–3,5 Гр/с. Активность препаратов ^{60}Co в установках второго поколения типа К-300 000 составила 2000 Ки.

Для направленного использования энергии, выделяющейся в ядерном реакторе (по предложению акад. И.В.Курчатова), в технологических целях применяют радиационно-химические установки с короткоживущими источниками γ -излучения – рабочими веществами радиационных контуров [21]. Радиационные контуры (рис. 5.3) содержат

* Единицей поглощенной дозы в системе СИ является грей; 1 Гр = 1 Дж/кг.

кроме облучателя генератор активности, находящийся в активной зоне реактора, коммуникации и перекачивающие устройства. Рабочими веществами радиационных контуров служат делящиеся под действием нейтронов материалы (урановый радиационный контур), а также неделящийся теплоноситель, например жидкометаллический натрий в реакторах на быстрых нейтронах. При использовании других материалов генератор активности помещают в отражателе вблизи активной зоны, а в качестве веществ γ -носителей выбирают те, которые имеют большие сечения захвата нейтронов утечки с образованием короткоживущих нуклидов – гамма-излучателей.

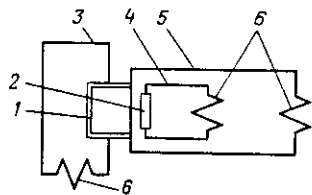


Рис. 5.3. Принципиальная схема радиационных контуров:
1 – активная зона ядерного реактора;
2 – генератор активности радиационного контура; 3, 4, 5 – радиационные контуры соответственно урановый, индий-галлиевый и натриевый; 6 – радиационно-химическая установка

В СССР для этих целей были использованы сплавы, а аналогичная попытка с использованием растворов солей индия и марганца в США окончилась неудачно вследствие радиолиза, приводящего к газовой выделению и коррозии аппаратуры [21]. Мощность излучения жидкометаллических радиационных контуров зависит от радиационно-физических свойств гамма-носителя, параметров циркуляции и времени пребывания в зонах активации и облучателя и величины среднего потока нейтронов.

Природный натрий содержит один изотоп ^{23}Na , который при поглощении нейтрона превращается радиоактивный ^{24}Na с периодом полураспада 14,24 ч, испускающий два γ -кванта с энергиями 2,75 и 1,37 МэВ и β -частицы с энергией 1,39 МэВ; сечение активации натрия составляет 9,53 барн, а выход γ -излучения на один захваченный нейтрон 6,6·10⁻¹³ Дж. Эвтектический сплав индий-галлий-олово содержит основной излучающий нуклид ^{116}In с периодом полураспада 54 мин и максимальной энергией γ -квантов 2,1 МэВ. Мощность γ -излучения облучателей индий-галлиевых радиационных контуров для различных реакторов может достигать 100–300 кВт, что в 5–10 раз превышает достигаемую мощность на установках с ^{60}Co . Еще более высокие радиационные мощности (порядка 10³ кВт) можно получать в урановых радиационных контурах, в которых рабочим веществом служит ядерное горючее (газообразный гексафторид урана, расплавы солей делящихся материалов, шаровые или призматические твэлы и др.). На основе радиационных контуров в СССР и за рубежом создаются радиационно-химические установки, представляющие собой мощные комплексные энергохимические производства широкого целевого назначения [21].

Характер взаимодействия ионизирующего излучения с веществом определяется параметрами частиц и свойствами вещества. При взаимодействии заряженных частиц со средой основной причиной потерь энергии являются столкновения с атомами (электронами и ядрами), приводящие к ионизации и многократным рассеяниям. Потеря энергии электронами происходит также в результате радиационного торможения, а для тяжелых частиц (протон, α -частица) – потенциального рассеяния на ядрах и ядерных реакций. При взаимодействии γ -излучения со средой потеря энергии объясняется Комптон-эффектом (рассеяние γ -кванта на электронах), фотоэффектом (поглощение γ -кванта с передачей энергии электрону), образованием электронно-позитронных пар (при энергиях γ -квантов $W_\gamma \geq 1,02$ МэВ) и ядерных реакций (при $W_\gamma \geq 10$ МэВ).

Таким образом, потоки заряженных частиц производят ионизацию и возбуждение молекул облучаемого вещества при столкновениях, а при облучении нейтральными частицами или фотонами в основном первоначально образуются заряженные частицы, которые далее осуществляют ионизацию и возбуждение молекул. При этом число ионизаций (и возбуждений), производимых вторичными заряженными частицами на своем пути, значительно больше ионизирующей способности первичной (нейтральной) частицы. Потеря энергии ионизирующими частицами носит дискретный характер, вследствие чего в веществе образуются микрообласти с высокой плотностью поглощения энергии.

Количественной характеристикой потерь энергии заряженными частицами в веществе служат потери, отнесенные к единице длины пути (точнее, за вычетом энергии, уносимой из трека δ -электронами) и называемые линейной передачей энергии (ЛПЭ) [18, 22]. Для тяжелых и соответственно легких частиц (быстрых электронов) ЛПЭ могут быть найдены по формулам:

$$-\frac{dE}{dx} = 4\pi e^2 N_A \rho Z \left[\frac{\ln 2m_0 v^2}{\varphi(1-\beta^2)} - \beta^2 - \delta/2 \right] / m_0 v^2 A; \quad (5.12)$$

$$-\frac{dE}{dx} = 2\pi e^4 N_A \rho Z \left[\ln m_0 v^2 / 2\varphi^2(1-\beta^2) - (2\sqrt{1-\beta^2} - 1 - \beta^2) \ln 2 + 1 - \beta^2 + \frac{1}{8}(1 - \sqrt{1-\beta^2} - \delta) \right], \quad (5.13)$$

где Z – порядковый номер элемента; N_A – число Авогадро; ρ – плотность среды; Z – эффективный атомный номер замедляющего вещества; m_0 – масса покоя электрона; v – скорость частицы; A – средняя атомная масса замедляющего вещества; φ – средний потенциал возбуждения атомов среды; $\beta = v/c$ (c – скорость света); δ – коэффициент, учитывающий поляризационные эффекты.

Ослабление рентгеновских и γ -лучей в веществе описывается экспоненциальным законом:

$$I(x) = I_0 \exp(-\mu x), \quad (5.14)$$

где $I(x)$ — интенсивность потока, прошедшего через поглотитель толщиной x ; I_0 — интенсивность падающего потока излучения; μ — линейный коэффициент ослабления излучения, м^{-1} .

При использовании массового коэффициента ослабления μ/ρ (ρ — плотность) толщину ослабляющего слоя d выражают в $\text{кг}/\text{м}^2$, и формула (5.14) записывается следующим образом:

$$I(x) = I_0 \exp(-\mu d/\rho). \quad (5.15)$$

В радиационной химии [22] часто используют массовый коэффициент истинного поглощения; для этого вводят коэффициент f , учитывающий рассеяние излучения:

$$\mu_a/\rho = f(\mu/\rho). \quad (5.16)$$

Тогда поглощенная доля энергии выражается формулой:

$$E = E_0 [1 - \exp(-\mu_a d/\rho)], \quad (5.17)$$

где E_0 — начальная энергия пучка.

Массовый коэффициент истинного поглощения γ -квантов представляет собой сумму массовых коэффициентов для фотоэффекта, комптоновского эффекта и образования пар. Например, начальная ЛПЭ при использовании γ -лучей ^{60}Co с энергией 1,25 МэВ составляет 0,2 эВ/нм, в случае электронов с энергией 1 МэВ — 0,2 эВ/нм, α -частиц с энергией 5,3 МэВ — 88 эВ/нм. Следует заметить, что поскольку ЛПЭ вдоль пути изменяются, в расчеты вводят их спектры и средние значения.

Таким образом, на первой, „физической“, стадии радиационного процесса происходит перераспределение поглощенной энергии первичного излучения между большим числом вторичных заряженных частиц, которые взаимодействуют с электронами атомов и приводят к возбуждению и ионизации молекул вещества. Затем наступает вторая — физико-химическая — стадия процесса. Образовавшиеся под действием излучения осколки молекул (ионы, атомы, радикалы) имеют большую химическую активность и реагируют как между собой, так и с другими молекулами с большой скоростью. Результатом этих вторичных реакций является образование новых активных частиц (свободных радикалов, вторичных ионов), причем в системе достигается тепловое равновесие.

Активность образующихся частиц столь высока, что радиационно-химические процессы могут проводиться при крайне низких (вплоть до гелиевых) температур. Затем следует химическая стадия процесса с участием свободных радикалов и ионов, приводящих к синтезу новых молекул. Характер и кинетика реакций под действием излучения зависят от спектра ЛПЭ. Стационарное состояние в радиационно-химических реакциях может достигаться вдали от термодинамического равновесия, что позволяет получить большие концентрации продуктов при температурах, для которых химическое равновесие сдвинуто в сторону исходных веществ. Наконец, на физико-химической стадии процесса может изменяться молекулярная структура в результате

108

реакций свободных радикалов и ионов. В реальных условиях границы между указанными стадиями могут быть размыты в большей или меньшей степени в зависимости от структуры и агрегатного состояния облучаемых веществ, физических параметров процесса и типа используемого излучения [23].

Для количественной оценки действия ионизирующего излучения на вещество используют ряд специальных характеристик [18, 20]. Поглощенной дозой называют энергию ионизирующего излучения, поглощенной единицей массы облученного вещества. Единицей поглощенной дозы в системе СИ является грэй, а в практической — рад, равный 100 эргам поглощенной энергии на 1 г, или $6,24 \cdot 10^{13}$ эВ/см³. Рентгеновское и γ -излучение оценивают экспозиционной дозой, единицей которой в СИ служит Кл/кг, а на практике используют рентген (Р). Доза излучения, отнесенная к единице времени, называется мощностью поглощенной дозы и измеряется в Гр/с-Дж/(кг·с), рад/с, эВ/с, соответственно для рентгеновского и γ -излучений — Кл/(кг·с), Р/с. Связь между поглощенной дозой и мощностью дозы дается соотношением

$$D = Pt, \quad (5.18)$$

где D — доза; P — мощность дозы; t — время.

Эффективность радиационно-химических превращений характеризуется радиационно-химическим выходом, под которым подразумевают число атомов или молекул, претерпевших изменение или образовавшихся в системе при поглощении веществом 100 эВ ($1,6 \cdot 10^{-17}$ Дж) энергии ионизирующего излучения. Различают истинный выход реакции $g = dn/dE$ и среднее значение выхода:

$$G = N/D = (n/E)100 = (1/t) \int_0^t g dt, \quad (5.19)$$

где n — число измененных молекул; E — поглощенная энергия, Дж; t — время; N — число молекул в м^3 ; D — доза, Дж/м³.

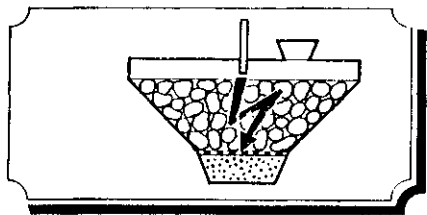
Скорость радиационно-химической реакции связана с ее выходом уравнением:

$$w = GP/100, \quad (5.20)$$

где w — скорость реакций, число молекул/(м³·с); P — мощность дозы в Дж/(м³·с).

Помимо радиационно-химических эффектов, имеющих наибольший интерес в рассматриваемом аспекте, ионизирующие излучения могут вызвать и другие явления. Например, при электронно-лучевой обработке материалов [14] все эффекты классифицируют на термические и нетермические. Последние разделяют на следующие три группы:

- 1) перенос энергии (химические электронно-лучевые эффекты);
- 2) передача импульса (эффекты столкновений);
- 3) перенос заряда (эффекты, порожденные электростатическими полями).



Глава 6

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ И ГИДРОМЕХАНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Физическая природа механических и гидромеханических процессов естественным образом влияет на выбор эффективного вида воздействия. Так как в этих процессах происходят механические перемещения, разделение и соединение твердых и жидких фаз и другие процессы, основными факторами являются силовые воздействия — акустические и, при наличии избирательных электрофизических свойств, электромагнитные.

При выборе типа воздействия из определенного класса, например акустического, необходимо учитывать конкретные свойства исходных материалов и конечных продуктов процесса (структурно-механических, акустических, реологических и др.). В общем случае могут быть использованы частотные критерии и временные зависимости. Для некоторых процессов (диспергирование фаз) спектральные характеристики воздействия предопределяют вид кривой распределения дисперсной фазы.

В системах со сложной колебательной структурой (пористые тела, псевдооживленный слой) возможно возбуждение резонансов отдельных элементов. В ряде случаев существенный эффект достигается при временной или пространственной локализации энергии. Выбор подобных воздействий может быть проведен как по спектральным, так и по переходным (временным) характеристикам. Избирательные электрофизические свойства различных смесей и композиций (дielekтрические и магнитные) могут послужить основой для выбора вида электромагнитного воздействия при ускорении процессов типа разделения. В отдельных процессах эффект может достигаться при определенном сочетании воздействий. Эффективность различных технологических процессов, например фильтрации и коагуляции, приобрела в последние годы большое значение не только как операций извлечения целевых продуктов, но и вследствие остроты экологических проблем. Физические методы дают надежду выхода из тупиковых на сегодняшний день ситуаций. Многообразие систем, процессов и воздействий не

позволяет, правда, дать общего рецепта, и приводимые ниже примеры не исчерпывают, а лишь иллюстрируют некоторые характерные варианты.

6.1. ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ, СМЕШЕНИЕ И ПСЕВДООЖИЖЕНИЕ

Измельчение и смешение. Во многих процессах химической технологии требуется развить межфазную поверхность для повышения скорости гетерогенных процессов. Наиболее простой способ увеличения поверхности заключается в измельчении твердых тел и смешении твердых и жидких фаз.

Получение дисперсных систем с заданными свойствами может быть осуществлено различными способами: уменьшением размеров исходных систем (диспергационные методы) или ростом до требуемого размера (конденсационные методы). Кроме того, возможно выделение требуемой дисперсии из каких-либо смесей.

При измельчении твердых тел внешняя механическая работа над системой затрачивается на работу по преодолению энергии межмолекулярных сил и накопление свободной поверхностной энергии.

Реальные макроскопические твердые тела обладают многочисленными статистически распределенными дефектами структуры (дислокации, микротрещины и т. д.). Волновые процессы в таких дефектных структурах имеют существенные особенности.

В традиционных способах и устройствах разрушение материалов достигается механическим воздействием мелющих тел или кусков того же материала. Элементарным актом процесса является создание в обрабатываемом материале предельных напряжений сдвига при сдвливании, ударе или срезе [1].

Для интенсификации процесса необходимы избирательное воздействие на элементарные акты и увеличение объемной плотности вводимой энергии. Поэтому, наряду с традиционными механическими способами, в ряде случаев более эффективными могут оказаться методы, основанные на использовании специальных физических воздействий. Применение последних особенно необходимо либо при определенной специфике физико-химических свойств обрабатываемых материалов (например, очень большая твердость), либо при особых требованиях к качеству конечного продукта (например, узкость кривой распределения с заданием ее границ).

Измельчение твердых тел может происходить в результате воздействия на них ударных волн в жидкости (электрогидравлический эффект) и ультразвуковой кавитации, а также при использовании твердых магнитных тел, возбуждаемых переменными магнитными полями. Принципиально можно дробить твердые тела, создавая термические напряжения пучками электромагнитного излучения СВЧ диапазона или лазерным лучом.

Первые технические решения процессов измельчения и смешения с использованием энергии электромагнитного поля были предложены в патентах Великобритании, Франции и Германии еще в 1903–1918 гг. В

указанных предложениях наметились два направления, различающихся способом передачи энергии электромагнитного поля обрабатываемому материалу.

В основе первого направления лежит использование МГД-течений в электропроводных жидкостях. Соответствующие устройства подразделяют на кондукционные и индукционные. В кондукционных устройствах электропроводная жидкость (или суспензия) протекает по каналу, располагаемому между полюсами электромагнита. В боковых гранях канала размещены электроды, к которым подводится напряжение от внешнего источника. Возникающие электродинамические силы служат для перемешивания жидких сред. В индукционных устройствах используют переменное магнитное поле, создаваемое обмоткой статора, а жидкость внутри его служит подобием ротора асинхронного двигателя. В результате электромагнитной индукции создается ток и обеспечивается вращательное движение жидкости. Вследствие низкого к. п. д. и больших энергозатрат рассмотренные устройства пока не нашли широкого применения.

В основе второго направления передачи энергии электромагнитного поля к обрабатываемой среде лежит использование промежуточных элементов, приводимых в движение полем. Такими элементами служат проводники с током или ферромагнитные элементы. Различают электромагнитные аппараты с дисперсным рабочим органом — вихревым слоем [2] или с магнитными мелющими телами и со сплошным рабочим органом — с пластинчатым вибровозбудителем [3].

Электромагнитные аппараты с вихревым слоем ферромагнитных частиц были предложены в 1967 г. Д. Д. Логвиненко и О. П. Шеляковым [2]. В дальнейшем аппараты этого класса нашли свое развитие в работах многих исследователей. В аппаратах вихревого слоя происходят сложные взаимодействия между ферромагнитными частицами, приводимыми в движение вращающимся магнитным полем, жидкостью и обрабатываемым материалом. Это приводит к ускорению процессов перемешивания и измельчения; кроме того, эти аппараты могут использоваться как реакторы.

Эффект измельчения определяется характером движения ферромагнитных элементов в рабочей камере аппарата. Измельчение частиц обеспечивается как свободным соударением частиц с ферромагнитными элементами, так и в результате стесненного соударения между двумя элементами или элементом и корпусом. Скорость измельчения существенно зависит от соотношения длины ферромагнитных элементов к их диаметру и, по данным работы [2], для измельчения частиц никеля, оксида магния и кварцевого песка в воде имеет максимум $l/d = 10 - 15$. Удельная мощность, вводимая в вихревой слой, составляет 10^3 кВт/м³, что на несколько порядков выше, чем в вибромельницах. Типичные характеристики аппаратов таковы: производительность 15–40 м³/ч, диаметр рабочей зоны 70–128 мм, потребляемая мощность 1,6–5 кВт. Одним из недостатков рассматриваемых аппаратов является износ стенок внутренней камеры за 200–1000 ч работы, измельче-

ние и унос ферромагнитных элементов, загрязнение продукта и его перегрев около стенок, низкий $\cos \varphi$ индуктора.

В аппаратах с магнитными мелющими телами, предложенными в 1965 г. в США и получившими дальнейшее развитие в работах В. А. Абросимова и др., в качестве рабочих элементов используются постоянные твердые магниты (магнитотвердые тела). В отличие от магнитомягких элементов магнитотвердые элементы во вращающемся поле при определенных условиях приходят в синхронное вращение вокруг своих осей. Материалом мелющих тел служат сплавы типа ЮНДК и феррит бария; тела имеют сферическую форму с диаметром от 2 до 16 мм. При двухполюсном вращающемся магнитном поле индуктора, питаемого от промышленной электросети с частотой 50 Гц, частота вращения тел составляет 3000 об/мин. Характеристики типичного аппарата таковы: объем рабочей камеры до 100 л, производительность до 1000 кг/ч по оксиду алюминия (Al_2O_3).

В отличие от аппаратов с вихревым слоем в аппаратах с пластинчатым вибратором [3] ферромагнитные упругие стержни (пластины) размещены вдоль оси индуктора и закреплены на концах. Вращающееся магнитное поле придает пластинам крутильные колебания, воздействующие на обрабатываемые среды. Таким образом в этих устройствах устраняются унос частиц и загрязнение продукта. Имеется положительный опыт использования таких аппаратов для улучшения качества синтетических моющих средств.

Рассмотренные устройства, основанные на взаимодействии вращающегося магнитного поля с ферромагнитными телами, в зависимости от геометрических размеров тел могут рассматриваться как аппараты со своеобразными магнитными суспензиями (малые размеры) или как экранированные электродвигатели (большие размеры).

Общими недостатками этих устройств являются низкий $\cos \varphi$ и, следовательно, необходимость его компенсации с помощью батарей конденсаторов.

При системном анализе процессы измельчения — смешения сыпучих материалов [4] определяются как процессы взаимодействия ансамбля измельчаемых и смешиваемых частиц различного сорта и различных размеров с несущей средой и между собой при наличии внешних воздействий на двух уровнях иерархии. На локальном (микро) уровне действуют внешние поверхностные и массовые силы и силы взаимодействия между несущей фазой и частицами (силы Архимеда, Стокса, Жуковского и Магнуса). При определенных свойствах обрабатываемых веществ и несущей среды возможны дополнительные электромагнитные силы. В результате этого в системе происходит перенос массы, импульса, энергии и заряда. Внешняя механическая энергия или энергия другого вида, превращенная в нее внутри системы, расходуется на работу против сил молекулярного сцепления и электростатического взаимодействия, преодоление сил взаимодействия внутри частицы, на накопление упругих деформаций, переходящих в пластические и во внутреннюю энергию. Частично энергия упругих деформаций создает в системе дефекты, микронапряжения и микротрещины.

Среди разнообразных физических явлений микроуровня отметим следующие: локальные перегревы (температурные всплески) до 1300 К в областях контакта частиц, имеющих площадь $10^{-7} - 10^{-9} \text{ м}^2$ в течение времени порядка 10^{-4} с ; локальные высокие давления до 10^9 Па , механоэмиссия и экзоэмиссия электронов. Под действием поверхностно-активных веществ наблюдается эффект Ребиндера, приводящий к понижению их прочности [5]. Протекание процессов дробления существенно зависит от температуры; например, при снижении температуры тела переходят из пластического состояния в хрупкое и стеклообразное. Направленное применение перечисленных явлений позволяет повысить эффективность процессов, а также активировать механохимические процессы. Знакопеременные механические напряжения, возникающие при акустических воздействиях, также оказывают большое влияние на скорость и характер протекания процесса в твердых телах и на их поверхностях, на динамику дислокаций и микротрещин. Взаимодействие прямых и отраженных волн напряжений приводит к разрушениям типа откола и угловым разрушениям.

В качестве примера рассмотрим обработку твердой фазы в виде кусков со средним размером L . Требуется раздробить материал до кусков размером l .

Качественное решение задачи заключается в том, чтобы на границах областей размером l создать растягивающее напряжение, превышающее предел прочности материала. Родственной является проблема удаления выпрессовок (облоя) при производстве формовых резинотехнических изделий. Совершенно очевидно, что для одновременной обработки большого числа кусков статическое давление неприемлемо, так как не может быть локализовано только в заданной области. Значит, необходимо импульсное давление, под воздействием которого и можно в результате интерференции достигнуть требуемого результата. Для хрупких материалов с определенным значением критического разрушающего нормального напряжения толщина откола δ равна половине расстояния от фронта прямой волны внутрь, которое соответствует уменьшению напряжения на величину, равную критическому нормальному напряжению $\sigma_{кр}$. Выбрав $l = \delta$, можно рассчитать характеристики воздействия по модели, аналогичной возникновению слоя импульсной кавитации, приведенной в разделе 3.3. При напряжениях в волне σ , превышающих удвоенное критическое $\sigma > 2\sigma_{кр}$, будет происходить послойный множественный откол. Число отколов равно целому числу $N \leq \sigma/\sigma_{кр}$. Отсюда видно, что необходимо увеличивать напряжение в падающей волне, а также уменьшать $\sigma_{кр}$, например, под воздействием ПАВ (эффект Ребиндера) или нагрева.

Решение технологической задачи удаления выпрессовок (облоя) в процессе прессования формовых резинотехнических изделий представляется следующим.

Пусть изделия имеют форму цилиндров, в центральной части которых при неполном смыкании пресс-формы образуется кольцевой слой толщиной δ (рис. 6.1). В акустическом приближении, пренебрегая краевыми эффектами и перемещением изделия, рассмотрим плоскую экспоненциальную волну вида (3.35), воздействующую на изделие через нижнюю торцовую поверхность нормально последней. Амплитуда волны, преломленной в твердом материале, определяется через удельные акустические сопротивления материала (индекс 2) $\rho_2 c_2$ и внешней среды (индекс 1) $\rho_1 c_1$:

$$P_{мпр} = 2P_m \rho_2 c_2 / (\rho_1 c_1 + \rho_2 c_2), \quad (6.1)$$

где P_m — амплитуда падающей ударной волны; c_1 и c_2 , ρ_1 и ρ_2 — скорость звука и плотность в жидкости и обрабатываемом материале соответственно.

Распространение импульса давления в материале связано с поглощением и интерференцией в последнем в результате отражения и преломления волны на границах раздела.

При однократном прохождении импульса по материалу результирующее давление можно вывести, учитывая коэффициенты отражения k_{11} и преломления k_{12} , k_{23} :

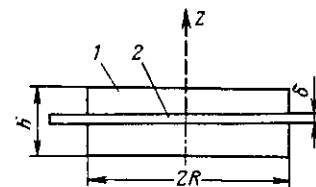
$$p = P_m [(1 + k_{11}) \exp(-2\psi/\theta) - k_{12} k_{23} \exp(-3t\theta)], \quad (6.2)$$

где

$$k_{11} = (\rho_2 c_2 - \rho_1 c_1) / (\rho_1 c_1 + \rho_2 c_2); \quad k_{12} = 2\rho_2 c_2 / (\rho_1 c_1 + \rho_2 c_2); \\ k_{23} = 2\rho_1 c_1 / (\rho_1 c_1 + \rho_2 c_2), \text{ если } \rho_1 c_1 = \rho_3 c_3,$$

где t — время; θ — постоянная времени затухания волны; k_{23} — коэффициент преломления волны из материала на ее выходе в окружающую среду (если она совпадает со средой на входе волны в изделие, то $k_{23} = k_{21}$).

Рис. 6.1. Схема изделий:
1 — изделие; 2 — выпрессовка



Пространственное затухание волн в материале зависит от коэффициента поглощения, являющегося функцией температуры и частоты. Для каучука, резин и подобных им материалов эта зависимость имеет степенной вид в функции частоты [6]:

$$\alpha = k f^n, \quad (6.3)$$

где n — показатель степени; k — коэффициент пропорциональности.

Графическая интерпретация этой зависимости при 253 К приведена на рис. 6.2.

Выполняя преобразование Фурье для экспоненциального импульса давления (3.35), находим для модуля спектральной функции

$$|S(\omega)| = P_m (\theta^{-2} + \omega^2)^{-0,5}, \quad (6.4)$$

где $S(\omega)$ — спектральная функция; ω — круговая частота колебаний.

Анализ распределения энергии в спектрах экспоненциальных импульсов показывает, что 90% их энергии сосредоточено в области частот $\Delta f = 0 - 0,98\theta^{-1}$ при продолжительности импульса $\Delta t = 1,155/\theta$. Тогда из формулы (6.4) следует, что низкочастотная часть спектра, вплоть до граничных частот $f_{гр} = \theta^{-1}$, имеет равномерное распределение вида

$$|S(\omega)| \approx \theta P_m. \quad (6.5)$$

Используя это соотношение, интегрируем спектральную плотность и находим величину давления в функции координаты:

$$P_m(z) \approx \int_0^{\infty} S(\omega) \exp(-\alpha z) d\omega \approx \theta P_m(0) \int_0^{f_{гр}} \exp(-k f^n z) df, \quad (6.6)$$

где k — коэффициент пропорциональности в формуле (6.3).

Последний интеграл берется численно или в приближении $\alpha z \ll 1$:

$$P_m(z) \approx P_m(0) [1 - kz / (n+1) \theta^n]. \quad (6.7)$$

Примеры расчетов пространственного затухания импульса давления $P_m(z)/P_m(0)$ в зависимости от координаты при трех значениях постоянной времени θ представлены на рис. 6.3. Учет геометрического фактора при нерегулярной (случайной) загрузке материала показывает, что давление в материале в среднем в $\sqrt{3}$ меньше, чем в падающей волне. Проведенный анализ показывает, что существенное влияние на величину рабочего давле-

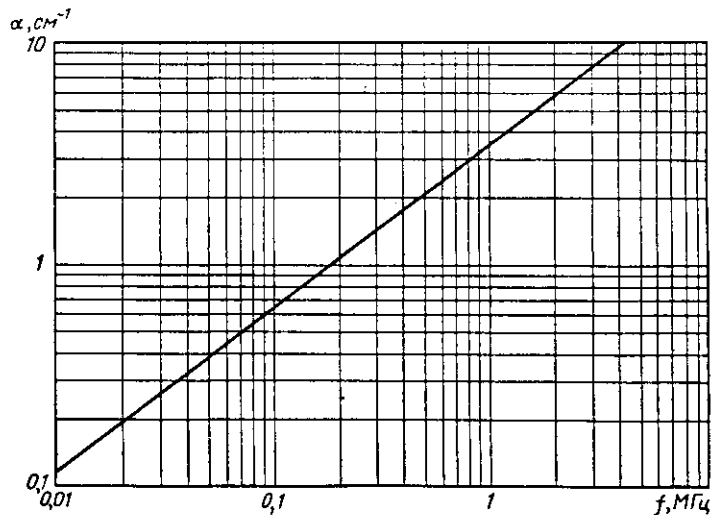


Рис. 6.2. Частотная зависимость коэффициента поглощения звука в каучуке при 253 К

ния оказывают прочностные свойства материала. Поэтому для увеличения эффективности оборудования В. И. Тарасовым (ВНИИРТМАШ) предложено проводить кратковременное охлаждение. Выбор времени охлаждения определяется из условия перехода тонкого слоя удаляемого облоя в хрупкое состояние, характеризуемое температурой хрупкости $T_{хр}$. Рассматривая теплообмен пластины при граничных условиях 1-го рода, находим искомое время:

$$\tau = (\delta^2/a_m) \lg 1,3(T_0 - T_{ср}) / (T_{хр} - T_{ср}),$$

где δ — толщина слоя; a_m — коэффициент температуропроводности; T_0 — начальная температура; $T_{ср}$ — температура охлаждающей среды; $T_{хр}$ — температура хрупкости.

Приняв в качестве обрабатываемого материала формовые резинотехнические изделия, можно дать численные оценки по приведенным формулам. Пусть $\delta = 2 \cdot 10^{-3}$ м, $T_0 = 293$ К, $T_{хр} = 190$ К, тогда $T_{ср} = 173$ К и $\tau \approx 43$ с.

Далее примем, что высота изделия $h = 0,0058$ м и его радиус $R = 0,05$ м. Физико-механические и акустические характеристики изделия таковы: ударная вязкость $\sigma = 5,4 \cdot 10^3$ Дж/м², модуль упругости $E = 0,5 \cdot 10^{10}$ Па, коэффициент Пуассона $\mu = 0,33$, плотность $\rho_2 = 1224$ кг/м³, скорость продольных волн $c_2 = 1040$ м/с, постоянная времени $\theta = 3,5 \cdot 10^{-6}$ с.

Тогда по формуле (6.6) необходимое давление составит около 6 МПа. Подобное давление в импульсе реализовалось в импульсных электродинамических аппаратах. В качестве хладагента использовались пары жидкого азота.

Рассмотренный механизм может быть положен в основу крупнокускового дробления, а также регенерации фильтров. Механизм откола под воздействием растягивающих усилий, возникающих при интерференции ударных волн, лежит в основе электрогидравлического дробления материалов [7].

Механическое действие электрического разряда в воде было обнаружено еще в 1767–1769 гг. Г. Лейном и Дж. Пристли. Г. Бредиг в 1898 г. и Сведберг в 1904 г. получили с помощью дугового разряда в

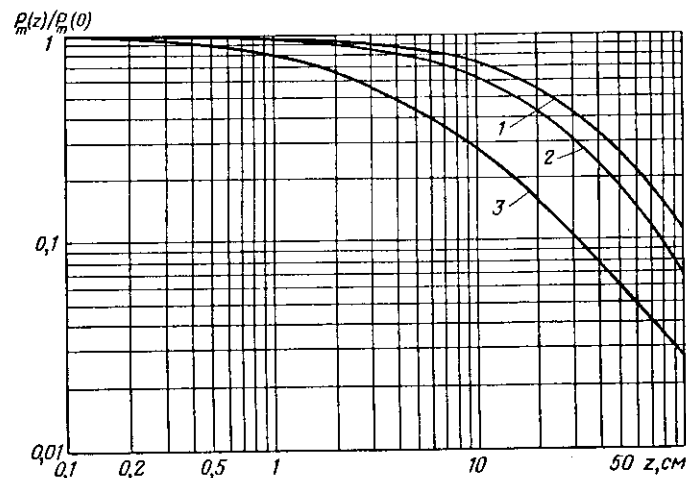


Рис. 6.3. Зависимость затухания амплитуды давления от толщины в каучуке при 253 К и различных постоянных времени θ :
1 — 2 мкс; 2 — 3,5 мкс; 3 — 10 мкс

растворах гидрозоли ряда металлов. Б. Р. Лазаренко и Н. И. Лазаренко в 1944 г. на основе исследования электрофизических явлений, связанных с электрической эрозией контактов, предложили новый способ обработки металлов. Дробление с использованием электрической эрозии методом взрывающихся проволочек представляет в настоящее время самостоятельный интерес в связи с получением ультрадисперсных порошков. Дробление при помощи высоковольтного импульсного разряда в жидкости — электрогидравлического эффекта — было предложено Л. А. Юткиным в 1950 г.

При электрогидравлическом дроблении некоторых руд, например магнетитовых, наблюдается избирательность. Электрический разряд вблизи образца магнетитовой руды разветвляется на серию более мелких каналов, проходящих по включениям магнетита, производя их отрыв от основной массы.

Электрогидравлические установки могут быть использованы как для крупнокускового, так и для очень тонкого дробления, вплоть до коллоидного.

Технико-экономические показатели электрогидравлических установок зависят от их электрических характеристик, конструктивных особенностей и свойств обрабатываемых материалов. Выход продукта прямо пропорционален энергии отдельного импульса и для термообработанного кварца имеет порядок $4 \cdot 10^{-5}$ кг/Дж; при увеличении емкости до 0,2–0,3 мкФ выход возрастает. С увеличением емкости и индуктивности разрядного контура время разряда возрастает, и эффективность процесса снижается. Существуют оптимальные величины искровых промежутков, при которых импульс давления имеет

максимальную крутизну и минимальную длительность. Большое влияние на выход продукта оказывает частота следования разрядов. Производительность установки для измельчения, согласно [8], определяется формулой

$$G = Af - kf^2, \quad (6.8)$$

где A — постоянный коэффициент, зависящий от величины рабочей емкости и физико-химических свойств материала; k — коэффициент, равный A/B ; B — значение частоты при $G=0$.

Из формулы (6.8) максимальной производительности соответствует частота $f=A/2k$, что составляет для термообработанного кварца ($A=3,4 \cdot 10^3$ кг/Дж, $k=4 \cdot 10^5$ кг/Дж) 42 Гц или 21 Гц на каждую пару электродов в дробилке с двумя рабочими искровыми промежутками.

Важное значение в работе электрогидравлических дробилок имеет электродная система и подача — выгрузка материала. Как правило, днище установок выполняют с классифицирующими отверстиями или щелями.

Простота конструкций, отсутствие подвижных элементов, избирательность и другие особенности электрогидравлических дробилок позволяют рекомендовать их для применения при производительности по мелкой фракции до 400 кг/ч и крупной до 2 т/ч.

Использование ультразвуковой кавитации дает возможность проводить высокоэффективное диспергирование твердой фазы в жидкую. Механизм диспергирования исследован применительно к процессам очистки и эрозии; в работе [9] развиты представления об ультразвуковом диспергировании в различных условиях. Не рассматривая всех деталей процесса, поскольку ряд аналогичных вопросов рассмотрен применительно к ультразвуковому эмульгированию, укажем, что размеры получаемых дисперсий определяются амплитудно-частотными характеристиками воздействия и свойствами материала. Поэтому ультразвуковое диспергирование на частотах порядка 20 кГц дает частицы микронных размеров.

Сопоставляя эффективность ультразвукового диспергирования применительно к производству эмалей, П. И. Ермилов [5] отмечает, что технико-экономические показатели ультразвуковых диспергаторов могут превосходить показатели для машин других типов. Так, съем готовой эмали на основе цинковых белил и железного сурика на шаровой мельнице составляет 72,3 кг/ч, на трехвалковой краскотерочной машине 27 кг/ч, а на ультразвуковом диспергаторе 250 кг/ч. При этом площадь, занимаемая ультразвуковой установкой, в четыре раза меньше, чем шаровой мельницей, а расход электроэнергии на 1 т эмали составляет соответственно 34 и 71 кВт·ч. Качество продукта, полученного при ультразвуковой обработке, выше, так как ниже его дисперсность. Например, ультразвуковая обработка готовой эмали, приготовленной на пентафталево-лаке с цинковыми белилами, привела к уменьшению дисперсности пигмента с 25 до 5 мкм и улучшению качества эмали.

Псевдоожигение. Большое значение в химической технологии имеют процессы взаимодействия газов и жидкостей с твердыми зернистыми материалами в условиях перемещения твердых частиц одна относительно другой под воздействием энергии потока. Это состояние зернистого материала получило название „псевдоожигенного (кипящего) слоя” по аналогии поведения с капельной жидкостью [10].

„Псевдоожигение имеет довольно бурную историю”, отмечают Д. Кунии и О. Левеншпиль [10]. В монографии М. Лева [11] можно увидеть рисунок с гравюры XVI века, свидетельствующий о применении псевдоожигения в процессах обогащения руд. Первый патент, относящийся к некоторым видам псевдоожигения, был взят в 1910 г.

В нем описан процесс контактирования газа с кипящим слоем тонкоизмельченного катализатора. Первой промышленной установкой с использованием кипящего слоя был газогенератор Винклера для производства водяного и генераторного газов, разработанный в Германии в 1921 г. Появление псевдоожигения на промышленной арене относится к периоду второй мировой войны, когда возникла острая необходимость в больших количествах высокооктанового авиационного бензина. В 1944 г. в США была создана установка для каталитического крекинга. С тех пор псевдоожигение было подробно исследовано и применено в самых различных областях техники. Аппараты с кипящим слоем используются для перемещения и смешивания сыпучих материалов, для проведения процессов обжига, теплообмена, сушки, адсорбции, каталитических и других процессов [10].

Механизм псевдоожигения заключается в следующем. При подаче вертикального восходящего потока псевдоожигающего агента (газа или жидкости) через слой зернистого материала, лежащий на перфорированной решетке аппарата, на его частицы действуют аэродинамические силы. При малых скоростях слой остается неподвижным, с увеличением скорости отдельные частицы начинают двигаться одна относительно другой, и слой расширяется. При более высокой скорости потока достигается состояние, когда почти все частицы совершают сложное относительное движение, слой переходит во взвешенное (псевдоожигенное) состояние. Началу псевдоожигения соответствует равенство сил гидродинамического сопротивления слоя весу всех его частиц. В действительности требуется еще учитывать силы сцепления между частицами. Началу псевдоожигения соответствует некоторая скорость $v_{пс}$, при которой преодолеваются силы сцепления и перепад давления становится равным весу частиц, приходящемуся на единицу поперечного сечения слоя. Зависимости перепада давления $\Delta P_{сл}$ на высоте слоя с учетом архимедовых сил имеют следующий вид:

$$\Delta P_{сл} = (\rho - \rho_0)g(1 - \epsilon_0)/h_0,$$

где ρ и ρ_0 — плотности твердых частиц и псевдоожигающего агента; g — ускорение свободного падения; ϵ_0 и h_0 — порозность и высота неподвижного слоя.

При дальнейшем увеличении скорости ожигающего агента порозность слоя продолжает возрастать и его высота увеличивается вплоть

до момента, когда начинается унос материала. Скорость уноса v_y является второй критической скоростью. Нижнее значение этой скорости называют также скоростью свободного витания частиц $v_{с.в.}$, так как этой скорости соответствует независимое движение отдельных частиц, находящихся в условиях равновесия аэродинамических сил, сопротивления и веса.

К кипящему слою относят состояния слоя от начала псевдооживления (порозность $\epsilon \approx 0,4$) до начала пневмотранспорта ($\epsilon \approx 1,0$). Рабочим режимам сушилок с кипящим слоем соответствуют порозности $\epsilon = 0,55 - 0,75$, а аэрофонтанным — $\epsilon = 0,75 - 0,95$ [12].

Интенсивность перемешивания частиц и состояния слоя можно характеризовать числом псевдооживления $K = v_0/v_{пс}$, где v_0 — скорость потока. Во многих случаях интенсивному перемешиванию соответствует $K \leq 2$.

Анализ гидродинамики псевдооживленного слоя представляет собой сложную задачу, так как помимо однородного часто наблюдается неоднородное псевдооживление (наличие крупных пузырей, каналов, фонтанирование и т. п.). Для интенсификации технологических процессов с твердым зернистым материалом используют также встречные струи и закрученные потоки [13], наложение колебаний [14, 15], акустические [6] и электрические поля [16].

Наложение механических колебаний на слой сыпучего материала в результате колебаний элементов аппарата (дна, стенок, перегородок) или специальных вибровозбудителей позволяет перевести материал в псевдооживленное (виброкипящее) состояние. Такое состояние может быть достигнуто как при наличии газового потока любого направления, так и в отсутствие газовой фазы (в вакууме).

Уравнение движения одиночной частицы в слое при гармонических вертикальных колебаниях можно представить в виде:

$$m_1(dv_y/dt) = m_0(\Delta - 1)[g + a\omega^2 \sin(\omega t + \varphi)] \mp F_y \mp F_a,$$

где m_1 — эффективная масса, равная сумме массы частицы m и присоединенной массы m' ; v_y — скорость частицы относительно среды; m_0 — масса среды в объеме, равном объему частицы; $\Delta = \rho/\rho_0 = m/m_0$ — отношение плотностей среды частицы ρ и среды ρ_0 ; a и ω — амплитуда и круговая частота колебаний; φ — начальная фаза колебаний; F_y — сила сопротивления среды относительно движению частицы; F_a — аэродинамическая сила воздушного потока; при движении частицы вниз перед силами берутся соответственно знаки плюс и минус, а при движении вверх — наоборот [15].

Анализируя уравнение движения, Н. И. Сыромятников и др. [14] ввели критерий виброоживления:

$$K_y = a\omega^2 / [g \pm (F_y - F_a)/m].$$

При вертикальных колебаниях слоя в неподвижной среде отмечают три характерных режима: вибровязкий слой — $0 < K_y \leq 1$; виброкипящий слой — $1 < K_y < 3$ и виброфонтанирующий слой — $K_y > 3$. Применение колебаний для псевдооживления нашло практическое применение в вибросушилках [13].

В псевдооживленных слоях наблюдается явление электризации частиц, которое может иметь как отрицательные последствия (прилипание к стенкам частиц, разряды, вызывающие воспламенения и взрывы), так и положительные (снижение уноса тонкодисперсных частиц, организация сепарации частиц [16]).

Наложение продольного электрического поля на псевдооживленный слой частиц диэлектрика приводит к уменьшению высоты слоя в прямо пропорциональной зависимости от напряженности, перераспределению статического давления и плотности по высоте слоя, существенному уменьшению уноса материала.

Наличие у частиц слоя ферромагнитных свойств или специальное введение в слой инертных частиц с ферромагнитными свойствами открывают большие дополнительные возможности организации управления гидродинамикой слоя.

6.2. ЭМУЛЬГИРОВАНИЕ И РАСПЫЛИВАНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

Эмульсии и аэрозоли широко используются в химической технологии как для развития межфазных поверхностей в реагирующих системах, так и для получения различных продуктов и полупродуктов. Процессы эмульгирования и распыливания происходят с увеличением межфазной поверхности, поэтому образующиеся системы термодинамически неустойчивы; при этом самопроизвольно протекают обратные процессы, обусловленные коалесценцией капель.

Не следует думать, что энергия, требуемая для проведения этих процессов, расходуется только на развитие межфазной поверхности. В реальных условиях большая доля энергии затрачивается на преодоление внутреннего трения и приведение жидкости в движение. Для совершения элементарных актов диспергирования жидкостей необходимо реализовать в микрообъемах такую гидродинамическую обстановку, в результате которой возникали бы необходимые растягивающие и сдвигающие напряжения, приводящие к образованию и отрыву капель. Поэтому, если иметь в виду как цель получение дисперсии с узким распределением частиц заданного размера, акустические и электрические методы представляются предпочтительными.

В данной области общеизвестны классические работы Фарадея, Томсона, Гельмгольца и Рэлея, первые научные работы Н. Бора, развитые им позже в капельной теории ядра и ядерных реакций. Не потерял актуальности цикл работ П. Л. Капицы по волновым течениям тонких слоев вязкой жидкости, выполненный им (из-за отстранения руководством института) на даче — в знаменитой «избе физических проблем». основополагающие работы в области гидродинамической теории устойчивости были выполнены Толминым, Тейлором, Шлихтингом, Ландау и другими исследователями.

В 1927 г. Вуд и Лумис показали [6], что под действием интенсивных ультразвуковых волн различные несмешивающиеся жидкости (вода и масло, вода и ртуть) образуют эмульсии, и над поверхностью жидкостей (бензол) образуется туман, который исчезает после прекращения действия ультразвука. Таким образом, именно 1927 г. можно назвать годом рождения ультразвуковой технологии.

В 1935 г. С. Н. Ржевкин и Е. П. Островский, используя ультразвуковые волны высокой интенсивности с частотой 400 кГц, получили тонкодисперсные дисперсии Hg, S, Sn, Fe, Pb.

Ag, а также различных масел и парафинов. Механизм эмульгирования эти авторы объясняли большими силами ускорения в различных точках. Бонди и К. Золльнер [6] первыми предположили, что основную роль в образовании эмульсий типа М/В в ультразвуковом поле играет кавитация. Систематическое исследование механизма ультразвукового эмульгирования было выполнено С. А. Недужим [17].

Как правило, исследователи применяли в качестве источников волн магнитострикционные и пьезоэлектрические излучатели, что не всегда экономически оправдано в промышленности. Поэтому большим достижением следует считать работу В. Яновского и Р. Польмана [6], которые использовали для эмульгирования изобретенный ими гидродинамический свисток. Различным аспектам теории акустического эмульгирования и разработки различных технологических аппаратов посвящены исследования В. М. Фридмана и Б. Г. Новицкого, А. Б. Телесина, В. Н. Монахова, А. В. Салосина, М. А. Балабудкина, А. Ф. Назаренко и др. [17–20].

Детали механизма образования капель эмульсии под действием кавитации неизвестны, существует лишь ряд гипотез [17]. Согласно С. А. Недужему, отрыв капель масла в воду происходит тогда, когда захлопывается кавитационный пузырек в воде вблизи межфазной границы. В развитие этой идеи предполагается, что дробление дисперсной фазы происходит струями к центру захлопывающегося пузырька, однако количественная оценка отсутствует. Б. Г. Новицкий [18] объясняет процесс эмульгирования в звуковом поле флотационным действием кавитационных пузырьков, перемещающихся поступательно через границу раздела фаз и увлекающих на своей поверхности дисперсную фазу; непосредственно эмульгирование обусловлено высокими градиентами скоростей микротечений около пузырьков. На приведенных кинограммах не указаны пространственно-временные масштабы, а выведенные уравнения получены при многочисленных произвольных допущениях.

В работе [20] предлагается кумулятивный механизм кавитационного эмульгирования. Захлопывание пузырька на границе раздела фаз приводит к образованию кумулятивной струи, распад которой сопровождается образованием капель эмульсии (рис. 6.4). Зная характеристики кумулятивных струй и физических свойств жидкостей, можно оценить наиболее вероятный диаметр образующихся капель эмульсии из теории распада струй:

$$d = (D/v)^{2/3} [4,5\pi\sigma / (\rho_1 + \rho_2)]^{1/3}, \quad (6.9)$$

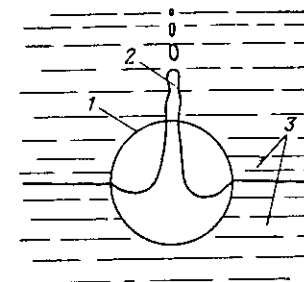
где d — диаметр капель; D — диаметр струи; v — скорость струи; σ — коэффициент межфазного поверхностного натяжения; ρ_1 и ρ_2 — плотности жидкостей.

Принимая для эмульсии масло — вода $\sigma = 0,04$ Н/м, $\rho_1 = 1000$ кг/м³, $\rho_2 = 950$ кг/м³, $v = 100$ м/с, диаметр струи $D = 4 \cdot 10^{-5}$ м (это соответствует пузырьку диаметром $6,4 \cdot 10^{-4}$ м), по формуле (6.9) получим диаметр капель равным 3,6 мкм. Помимо непосредственного внедрения кумулятивных струй с их последующим распадом возможны также как удары струй, так и удары волн от захлопывающихся пузырьков по межфазной поверхности, приводящие к ее деформациям. Последующие процессы могут давать каплеобразования, обусловленные как центральными выбросами, так и коронообразными.

В гидродинамических излучателях (свистках, сиренах и других устройствах [21]) существенный вклад в эмульгирование могут дать различные виды гидродинамических неустойчивостей. Это, прежде всего, неустойчивость Толмина — Шлихтинга, связанная с переходом ламинарного течения в турбулентное, Кельвина — Гельмгольца, наблюдаемая при движении двух жидкостей с разными тангенциальными скоростями относительно поверхности раздела, и Рэлея — Тейлора, обусловленная ускорением межфазной границы, направленным от более легкой жидкости к более тяжелой [19].

Рис. 6.4. Схема захлопывания кавитационной полости:

1 — полость; 2 — кумулятивная струя; 3 — контактирующие фазы



При переходе различных по принципу действия эмульгаторов в кавитационный режим кавитация становится определяющим фактором. Это было доказано сопоставлением дисперсности эмульсий и акустических спектров мешалки, струйного смесителя и ультразвукового излучателя. Результаты эмульгирования трансформаторного масла в воде при 293 К без дополнительных эмульгаторов приведены в табл. 6.1. Спектры (рис. 6.5, а) снимались с использованием полосовых анализаторов, а кривые распределения (рис. 6.5, б) — по микрофотографиям. Введем в качестве первого параметра, характеризующего излучение, относительную ширину спектра:

$$\eta' = (\lambda_1 - \lambda_2) / \lambda_1 = (f_2 - f_1) / f_2, \quad (6.10)$$

где f_1 и f_2 — нижняя и верхняя границы спектра (см. рис. 6.5, а); λ_1 и λ_2 — соответствующие им верхняя и нижняя границы длин волн ($\lambda = c/f$).

Таблица 6.1. Взаимосвязь спектров излучения кавитации и кривых распределения эмульсии

Устройство	Техническая характеристика	Диаметр каплей, мкм		Границы спектра, Гц		Степень соответствия	
		d_1	d_2	f_1	f_2	η'	η''
Мешалка	Скорость вращения 17000 об/мин	0,96	9,5	640	6450	8,9	9,2
Струйный смеситель	Скорость потока 24 м/с	1,3	8	1015	6450	5,15	5,35
Ультразвуковой аппарат	Частота 16 кГц; интенсивность 2,5 Вт/см ²	0,25	1,25	10240	51600	4	4,2

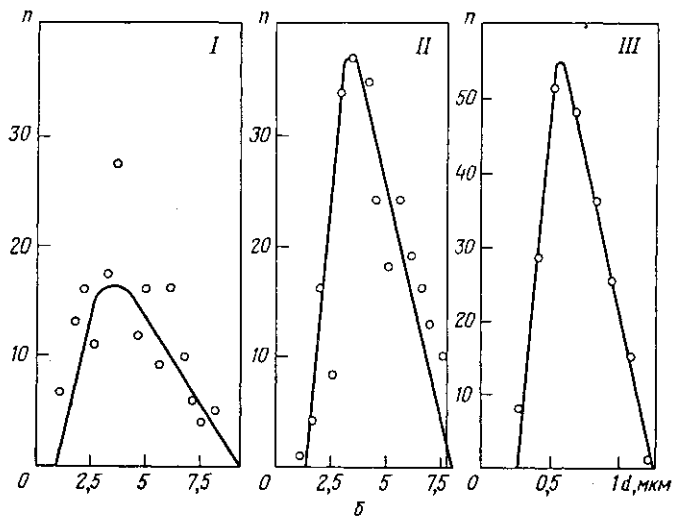
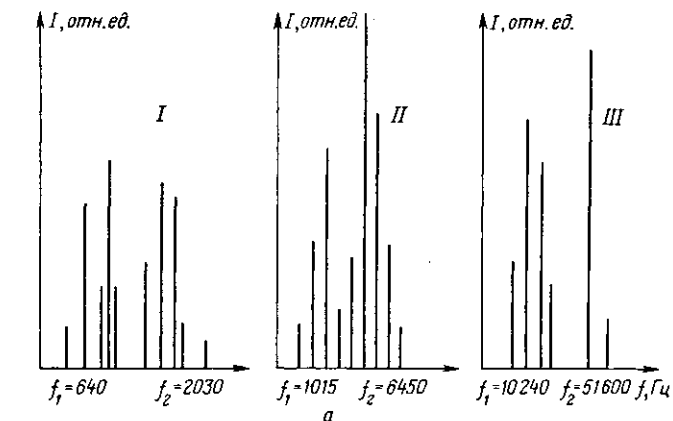


Рис. 6.5. Связь между акустическими спектрами кавитации и кривыми распределения эмульсии в различных устройствах (I – интенсивность звука, n – число частиц):
 а – спектры; б – кривые распределения; I – мешалка; II – струйный смеситель; III – ультразвуковой аппарат

Вторым параметром, характеризующим дисперсию, выберем относительную дисперсность

$$\eta'' = (d_2 - d_1) / d_1, \quad (6.11)$$

где d_1 и d_2 – наименьший и наибольший диаметры частиц на кривой распределения капель эмульсии.

Из анализа табл. 6.1 видно, что с погрешностью не более 4% величины η' и η'' , найденные для одного и того же устройства, совпадают. Ос-

новная частота в спектре излучателя зависит от его устройства и, как правило, известна. Это позволяет подбирать аппараты по требуемым характеристикам эмульсии. Подробное исследование этого вопроса проведено А. В. Салосиным (в МИХМе).

Уравнение кинетики ультразвукового эмульгирования получено Р. Гопалом [19]. Он предположил, что скорость диспергирования пропорциональна площади межфазной поверхности S , а скорость коалесценции – объему V , и записал дифференциальное уравнение в виде

$$d(Vc)/dt = \alpha S - \beta Vc^2, \quad (6.12)$$

где t – время; c – концентрация эмульсии; α и β – константы.

Решение уравнения (6.12) дает:

$$c = c_\infty \operatorname{th} bt; \quad c_\infty = (S\alpha / V\beta)^{0.5}; \quad b = (S\alpha\beta / V)^{0.5}, \quad (6.13)$$

где c_∞ – предельная концентрация.

Кинетика эмульгирования дибутилфталата в воде выражается зависимостью кинетических коэффициентов и предельной концентрации от интенсивности I в виде полуэмпирических уравнений:

$$\alpha = 1,9 \cdot 10^{-6} (I - I_0) \text{ см/с}; \quad \beta = 2,6 (I - I_0) 1/\text{с}; \quad c_\infty = 4,5 \cdot 10^{-4},$$

где I_0 – пороговая интенсивность, Вт/см².

Акустическое воздействие оказывает влияние на распад жидких струй. В опытах Б. П. Константинова [22] было показано, что воздействии на основание струи звуком, излучаемым этой струей, может привести к автоколебательному процессу усиления звука. Естественно поэтому, что возможен и резонансный режим вынужденных колебаний, приводящий к распаду струй.

Акустическая интенсификация распада струй использована для создания грануляторов [23, 24]. Исследованиями, проведенными в НИИхиммаше, было показано, что акустическое гранулирование эффективно в производстве минеральных удобрений – аммиачной селитры и мочевины, так как позволяет получать продукт более высокого качества с однородным и регулируемым гранулометрическим составом.

В вибрационных грануляторах возбуждение колебаний в расплаве осуществляют с использованием мембран. Амплитуду колебаний центра мембраны выбирают из условия

$$1 \leq A\omega^2/g \leq 20.$$

При большой электропроводности среды перспективны МГД-грануляторы [25].

Фильтрация. В процессах фильтрации и пропитки твердых тел происходит движение жидкой фазы относительно пор и каналов в твердой фазе. Интенсификация этих процессов может быть достигнута при увеличении скорости относительного движения жидкости. Не случайно поэтому многочисленны работы, посвященные исследованиям влияния вибраций, ультразвука и ударных волн на течение жидкостей в капиллярах. В коллоидных системах существенное влияние на процесс начинают приобретать электрические явления, и поэтому для интенсификации технологических процессов, например в мембранных аппаратах для ультрафильтрации, используют электрические поля.

Возбуждение колебаний в рассматриваемых системах принципиально возможно тремя способами: колебаниями фильтрующих элементов, жидкости и непосредственно твердых частиц суспензии. В литературе описаны первые два способа, а последний, в связи со специальными требованиями к свойствам частиц, не упоминается.

П. Корд в 1956 г. предложил простейший фильтр, в котором в качестве фильтрующего элемента использовалась металлическая сетка, совершающая колебания с частотой 100 Гц. При размерах ячейки сетки в свету 60 мкм отфильтровывались частицы суспензии размером более 5 мкм.

Детальное исследование подобного фильтра было проведено А. С. Ермиловым и др. [5]. Для возбуждения колебаний фильтрующего элемента в диапазоне частот 50–2000 Гц использовался электродинамический вибратор, а на частотах 10 и 20 кГц—магнитоотрицательный преобразователь с концентратором. Фильтрующий элемент представлял собой перфорированные диски, между которыми закреплялась ткань, колебания подводились к центру дисков. При разделении 20% (масс.) суспензии молибденита в бутилацетате с ультразвуковым воздействием на частоте 20 кГц и звуковом давлении до 0,15 МПа производительность составила около 20 мл/(см²·с); отмечено наличие двух режимов фильтрации с образованием уплотненного фильтрующего слоя осадка и с его разрушением.

Для частоты 100 Гц граничная область амплитуды колебаний составляла 75–100 мкм. Производительность растет пропорционально росту амплитуды колебаний, однако с ростом амплитуды понижается степень дисперсности получаемого продукта. Размер частиц основной фракции был меньше диагонали ячейки ткани в первом случае в 10, а во втором в 3–4 раза. Таким образом, используя акустическое воздействие с регулируемой частотой и амплитудой, принципиально можно управлять не только производительностью, но и составом классифицируемых суспензий, причем грубая настройка на заданный размер производится выбором фильтрующего материала.

Основные кинетические закономерности периодического процесса фильтрации через горизонтальную фильтрующую перегородку, совершающую гармонические колебания, нормальные к последней, были

выведены Н. Н. Веригиным и Е. В. Двинских [26]. Фактически динамическая задача была сведена авторами к статической, так как в исходном пункте вывода давление без каких-либо аргументаций было принято равным сумме гидростатического и амплитудного значений колеблющегося столба над фильтровальной перегородкой. Более детальный анализ процесса фильтрации приведен в монографии [18], однако в ней отсутствует сопоставление теоретических результатов с экспериментальными.

Очистка и регенерация фильтрующих материалов и элементов весьма трудоемка и является проблематичной в технологии. Из физических методов наиболее эффективны динамические. Введение колебаний в дисперсную систему приводит к образованию сложных нестационарных локальных напряжений и потоков жидкости, способствующих дезагрегации, отрыву частиц и выносу их в объем жидкости. В зависимости от физико-химических свойств системы и ее конструктивных факторов должны существовать оптимальные амплитудно-частотные характеристики воздействия. При прочих равных условиях предпочтение следует отдать режимам, создающим кавитацию, турбулентность и особенно импульсным методам. Ряд устройств с использованием указанных принципов был разработан в НИИхиммаше совместно с МИХМом.

Пропитка. Капиллярная пропитка является важнейшей стадией многих технологических процессов. Таких, как выщелачивание, производство нанесенных катализаторов, придание различным материалам необходимых свойств.

Длительность и полнота пропитки в основном могут быть лимитированы такими факторами, как вязкость жидкости и смачивание твердой фазой, наличие заземленного газа. Поэтому интенсифицирующее воздействие должно быть направлено на уменьшение влияния этих факторов на процесс.

Уменьшение вязкости при увеличении температуры широко используется, но имеет предел, связанный со свойствами жидкости и пропитываемых систем. Для однородной жидкости ее вязкость от каких-либо воздействий существенно не изменяется. В неоднородных и неньютоновских жидкостях на вязкость могут повлиять электрические и гидродинамические явления. Вязкость полимеров (расплавов, растворов) может уменьшаться также в результате деструкции. Кажется бы, что наиболее простым является влияние на гидродинамику фильтрационного потока. Поскольку толщина пограничного слоя в колеблющихся потоках уменьшается с ростом частоты по закону

$$\delta = (v/\omega)^{0,5}, \quad (6.14)$$

где v —кинематическая вязкость; ω —круговая частота,

наложение высокочастотных колебаний должно влиять на скорость пропитки. Для выбора частоты колебаний можно принять, что толщина пограничного слоя должна быть меньше среднего диаметра характерных каналов (пор), т. е. если принять предельную частоту

промышленных ультразвуковых установок 1 МГц, то при пропитке водными растворами акустическое влияние на гидродинамику пропитки следует ожидать для тел с порами размером более 10^{-5} см, т. е. для достаточно крупнопористых тел.

Снятие капиллярных ограничений при помощи ультразвука было исследовано в ряде работ [7]. Впервые Ричардс обнаружил влияние ультразвука на подъем жидкости в капиллярах. В его экспериментах использовались стеклянные трубки с внутренним диаметром $d=0,5-2$ мм, имевшие входной рупор. При нормальном падении волн на отверстие рупора в трубке наблюдался дополнительный подъем уровня жидкости ΔH (сверх высоты капиллярного уровня), пропорциональный силе звука. Это наблюдение было подтверждено затем Ояма. Пинуар использовал этот эффект для измерения звуковой энергии в воде.

В серии работ Е. Г. Коновалова и И. Н. Германовича, описанных в монографии [27], обнаружено, что дополнительный подъем ΔH под действием ультразвука (частота $f=20$ кГц, интенсивность $I=3,5$ Вт/см²) линейно растет при повышении температуры и увеличении диаметра. Максимальная высота и скорость подъема наблюдались при контакте капилляра с поверхностью излучателя. На кривых, отображающих зависимость скорости и высоты подъема от расстояния между торцом капилляра и излучателем, имеются чередующиеся максимумы и минимумы. Описывая этот эффект, зарегистрированный как открытие, авторы первоначально предположили, что при расположении капилляра на поверхности излучателя действует насосный эффект.

Ю. П. Розин и Н. П. Тихонова (Одесский Государственный университет) модифицировали прибор Ричардса с целью измерения интенсивности звука в проводящих жидкостях. Используя известный метод измерения поверхностного натяжения, предложенный Ребиндером, они разработали компенсационный метод измерения интенсивности звука. В пузырьках, образуемых в акустическом поле, максимальное давление воздуха много выше, чем в отсутствие поля. При увеличении интенсивности звука форма мениска становилась более плоской. По мнению авторов, это эквивалентно действию постоянного давления, направленного внутрь капилляра и не зависящего от угла наклона капилляра относительно звукового фронта.

В. И. Дрожалова и Ю. И. Китайгородский считают, что ΔH -эффект наблюдается только при звуковых давлениях выше порога кавитации, причем максимум эффекта отвечает звуковому давлению 0,15–0,3 МПа. Высокоскоростная съемка показала, что подъем жидкости связан с локализацией кавитационного облака вблизи входа в капилляр. Это привело авторов к выводу, что дополнительный подъем происходит вследствие захлопывания кавитационных пузырьков во входном сечении капилляра. Затем М. Н. Костючек и Ю. П. Розин показали, что максимум ΔH -эффекта возникает при расстоянии от торца капилляра до поверхности излучателя, близком к среднему диаметру кавитационных пузырьков. Таким образом, в этой работе Ю. П. Розин соглашается, по-видимому, с кавитационной гипотезой эффекта.

В ряде теоретических работ эффект объясняли различными причинами: поперечными колебаниями стенок капилляра; существованием градиента продольной колебательной скорости стенки капилляра, связанной с условиями его закрепления; изгибными колебаниями капилляра.

В. Г. Баранцев и В. Н. Моторин (Московский лесотехнический институт) на основании проведенных экспериментов предположили, что акустическая кавитация в жидкости приводит к срезанию части амплитуды ультразвуковой волны во время фазы разрежения, что приводит к появлению средней (постоянной) составляющей в давлении около устья капилляра.

Подробное обсуждение ультразвукового капиллярного эффекта дано в специально посвященной этому явлению монографии [27].

МИХМом совместно с Институтом физической химии АН СССР была предпринята попытка дополнительной экспериментальной проверки эффекта [28]. Исследовалось влияние геометрии входных отверстий капилляров в докавитационном и кавитационном режимах на движение жидкости через капилляр.

В первой серии экспериментов открытые капиллярные трубки ($d=1$ мм) с коническими входами (рис. 6.6, а) опускались в ванну с водой. Колебания создавались магнитострикционным преобразователем типа ПМС-6, работающим в кавитационном режиме ($f=20$ кГц, $I=3$ Вт/см²). При включении ультразвука наблюдалось повышение уровня мениска ($\Delta H > 0$), если расширение было обращено вниз, и опускание ($\Delta H < 0$), если расширение было обращено вверх.

В другой серии опытов в колебательное движение приводилась пластинка с коническим проколом (рис. 6.6, б). В мембране 1 микро-

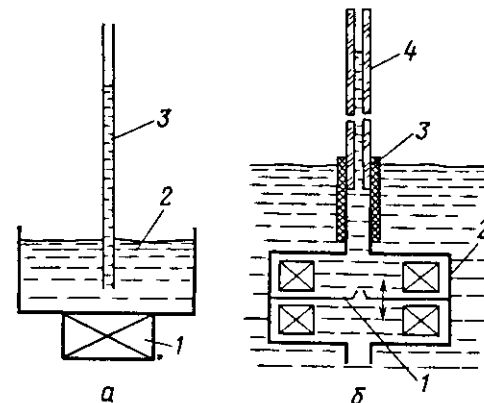


Рис. 6.6. Схема экспериментов по воздействию колебаний на уровень жидкости в капилляре:

а — капилляр в ультразвуковом поле; 1 — излучатель; 2 — жидкость; 3 — капилляр; б — колебания мембраны с асимметричным отверстием; 1 — мембрана; 2 — микрофонный капсюль; 3 — резиновая трубка; 4 — капилляр

фонного капсюля 2 типа ДЭМШ-1 был образован конусный канал длиной 1 мм и с диаметрами на концах 0,5 и 1 мм. К верхней части капсюля со стороны узкой части канала через резиновую трубку 3 присоединялся регистрирующий капилляр 4 ($d=0,4$ мм). При частоте колебаний мембраны $f=0,84$ кГц наблюдался дополнительный подъем $\Delta H=7,5$ см, когда расширение было обращено вниз. При присоединении капилляра к капсюлю со стороны широкой части конического отверстия наблюдалось опускание мениска ($\Delta H < 0$). В этих опытах капилляр служил лишь средством измерения перепада давлений, возникающего на отверстии мембраны вследствие ее колебательного движения.

Результаты проведенных опытов можно объяснить, предположив, что возникновение разности давления $\rho g \Delta H$ связано с зависимостью гидравлического сопротивления от направления течения жидкости. При очень малых колебательных скоростях течение ламинарно, и эффект асимметрии не обнаруживается ($\Delta H=0$). Если же ламинарность течения нарушается, то и гидравлическое сопротивление сужающегося канала, как известно, становится существенно меньше, чем расширяющегося. Следует заметить, что не только прокол в мембране, но и просто плоский торец капилляра представляет собой асимметричную систему, что объясняет наблюдаемый в капиллярах ΔH -эффект.

Для выяснения роли кавитации в ультразвуковом капиллярном эффекте были проведены опыты, в которых изучалось прохождение пучка света через кавитационную область в фазе разрежения и сжатия. Интенсивность прошедшего пучка в фазе разрежения оказалась на 20% меньше, чем в фазе сжатия. Это можно объяснить тем, что объем кавитационных пузырьков в фазе разрежения больше, чем в фазе сжатия. Вместе с тем в фазе разрежения у входа в капилляр поток направлен из капилляра наружу, а в фазе сжатия — в обратном направлении, т. е. в капилляр. Это означает, что кавитационные пузырьки больше препятствуют вытеканию, чем втеканию, создавая дополнительный эффект асимметрии.

Кавитационная область у входа в капилляр усиливает асимметрию гидравлического сопротивления втеканию и вытеканию жидкости и является своеобразным синхронным клапаном, регулирующим течение жидкости через капилляр.

Таким образом, авторы большинства приведенных работ расходятся в толковании механизма явления, названного „ультразвуковым капиллярным эффектом“. Получившая наибольшее распространение кавитационная гипотеза объясняет ультразвуковой капиллярный эффект ударами кумулятивных струй или в упрощенном варианте давлением, возникающим при захлопывании кавитационных пузырьков около устья капилляра [29].

Однако эта гипотеза не дает непротиворечивого объяснения всем известным экспериментальным данным не только количественно, но и качественно, что объясняется следующими экспериментальными фактами:

1) в низкочастотных акустических полях (без кавитации) наблюдается как подъем жидкости в капилляр (положительный эффект), так и опускание жидкости (отрицательный эффект) в зависимости от характера асимметрии входа (диффузор или конфузор);

2) смещение уровня жидкости в капиллярах наблюдается при воздействии ультразвуковых колебаний на мениск в капилляре через воздух (в отсутствие кавитации);

3) „ультразвуковой капиллярный эффект“ не наблюдается при гидродинамической кавитации без колебаний потока жидкости и в отсутствие колеблющихся в устье потоков жидкости;

4) насосный эффект, т. е. поднятие жидкости по капилляру, находящемуся в контакте с излучателем ультразвука, наблюдается как при кавитации, так и в ее отсутствие.

Приведенные факты указывают на то, что собственно кавитация не является источником постоянного давления, создающего ультразвуковой капиллярный эффект. Для окончательного разграничения кавитационных и гидродинамических явлений в обсуждаемом эффекте необходимы эксперименты с амплитудами колебательных скоростей в жидкости, при которых наступает кавитация, но в ее отсутствие.

Возможность использования физических воздействий в процессе пропитки покажем на примере, приведенном ниже.

Наибольшие трудности в производственных условиях вызывает пропитка капиллярно-пористых тел с заземленным газом (воздухом). В этом случае скорость пропитки и ее полнота полностью определяются выводом газа. В естественных условиях это — диффузионный процесс, происходящий в результате растворения газа. Даже в водных растворах растворимость столь мала, что в телах, пропитываемых в течение нескольких суток, остаются центральные области, занятые газом. Для органических жидкостей и полимеров этот барьер тем более непреодолим вследствие малости коэффициентов растворимости и диффузии.

В технологии используются режимы вакуумирования и другие, не дающие эффективного результата. Необходимо осуществить поток газа из капилляров и встречный поток жидкости, замещающий в них газ. Этого можно достигнуть, придав жидкости характер струй, направленных внутрь тела и не перекрывающих полностью их сечения. Подобные струи в результате кумуляции образуются на капиллярных менисках при выходе на их фронта ударной волны.

Специальными опытами, проведенными в МИХМе, по импульсному акустическому воздействию выявили кинетику проникновения воды в тупиковый стеклянный капилляр диаметром 0,17 мм (рис. 6.7). Устье капилляра помещалось в воду над мембраной импульсного электродинамического излучателя (см. рис. 3.18). Энергия в одном импульсе составляла 500 Дж. Разрывное движение столба жидкости способствует выводу газа через устье и удержанию жидкости в капилляре в отсутствие воздействия. Скоростная киносъемка позволила установить наличие кумулятивной струи на поверхности мениска, что подтвердило выдвинутую Г. А. Кардашевым и А. С. Першиным гипотезу кумулятивной пропитки. Аналогичные эффекты были отмечены в ультразвуковом кавитационном поле. Позже эти представления были перенесены рядом авторов, как отмечалось выше, на ультразвуковой капиллярный эффект.

На рис. 6.8 показана кинетика пропитки никелевой металлокерамики с пористостью 0,26 и средним диаметром пор 10 мкм дистиллированной водой в естественных условиях (кривая 1), наложении ультразвука на частоте 15 кГц с интенсивностью 2 Вт/см² (кривая 2) и импульсов с энергией 400 Дж и частотой следования 0,25 имп./с (кривая 3). На рис. 6.9 показана кинетика пропитки графитовых анодов хлорного производства антраценовым маслом.

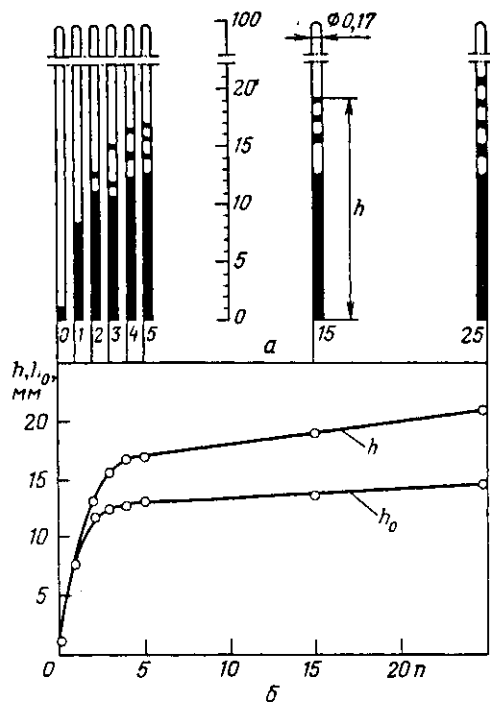


Рис. 6.7. Импульсная пропитка тупикового капилляра: а — кинограмма; б — кинетические кривые; h — высота пропитки по фронту жидкости; h_0 — суммарная высота жидкости в капилляре; n — число импульсов

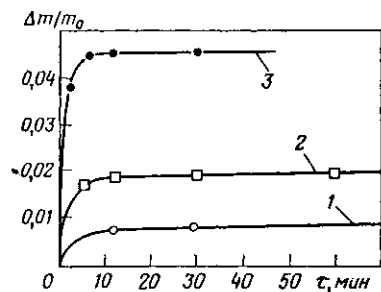


Рис. 6.8. Кинетика импульсной пропитки никелевой металлокерамики водой

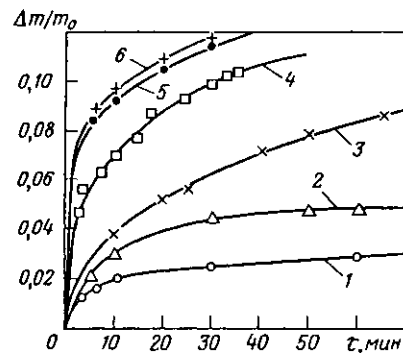


Рис. 6.9. Кинетика пропитки графитовых анодов в зависимости от энергии в импульсе, Дж:
1 — 0 (естественная пропитка); 2 — 100; 3 — 200; 4 — 500; 5 — 1000; 6 — 1200

Ниже излагается элементарная теория импульсной пропитки (разработана А. С. Першиным).

В соответствии с положениями акустической теории капилляр с некоторым столбиком жидкости аналогичен резонатору Гельмгольца. Пусть масса жидкости в столбе M_a , сопротивление ее движения R_a , акустическая емкость заземленного воздуха C_a . Импульс давления предполагается прямоугольным величиной P_0 и длительностью t_n . Тогда уравнение движения примет вид

$$M_a (dv/dt) + R_a v + 1/C_a \int_0^{t_n} v dt = P_0 t_n \delta(t),$$

где v — объемная колебательная скорость; $\delta(t)$ — дельта-функция.

Для аperiodического движения ($R_a \gg 4M_a/C_a$) максимальное перемещение равно

$$x_{\max} = P_0 t_n / R_a.$$

Длина столба жидкости, проникшей в капилляр радиусом r , составит

$$\Delta l_i = x_i / \pi r^2.$$

Тогда относительное увеличение массы может быть найдено в виде рекуррентной последовательности:

$$\Delta m/m_0 = (\Delta l_0 + \sum_{i=1}^n \Delta l_i) \rho_{\text{ж}} \varepsilon / (\Delta l_0 \rho_{\text{т}}), \quad (6.15)$$

где Δl_0 — глубина естественной пропитки; $\rho_{\text{ж}}$ и $\rho_{\text{т}}$ — плотности жидкости и твердого тела; ε — пористость; m_0 — начальная масса тела.

Несмотря на достаточно грубые допущения, проверка формулы (6.15) удовлетворительно согласовывается с экспериментом. Для уточнения в рамках той же модели можно рассмотреть ряд последовательных резонаторов, соответствующих разрывам столба жидкости. Принципиально иной подход соответствовал бы реальной гидродинамической картине, выявленной при скоростной киносъемке: струйные течения внутрь канала по его оси и обратные потоки газа к устью капилляра. Создание такой нестационарной модели представляется актуальным, но сложным.

Коагуляция и осаждение. Различные физические воздействия существенно влияют на процессы в гидро- и аэродисперсных системах. Из перечисленных ранее свойств подобных систем видно, что они весьма чувствительны и к акустическим, и к электромагнитным воздействиям.

Еще в прошлом веке Кундтом было обнаружено воздействие интенсивных акустических волн на тонкие порошки в газах, а Кениг дал трактовку наблюдаемому явлению [30]. Знаменитая „трубка Кундта“ является наглядной иллюстрацией этого воздействия. В 1931 г. Паттерсон и Кейвуд [7] отметили увеличение размеров частиц аэрозоля и их осаждение в местах пучностей колебаний под действием ультразвуковых волн с частотой 34 кГц. Дальнейшие исследования в Англии, Германии и Советском Союзе были направлены на выяснение природы явления и разработку специальной аппаратуры. Возник ряд гипотез о механизме акустической коагуляции.

Первые опыты по очистке промышленных газов поставил в 1938 г. Гиз [6], он использовал магнестрикционные излучатели и ультразвуковые свистки. На рубеже 50-х годов фирма „Ультрасоник Корпорейшн“ (США) создала ряд промышленных газоочистительных устано-

вок на основе мощной ультразвуковой сирены. Начались систематические работы по коагуляции промышленных пылей в СССР, Польше, Японии, Франции и других странах. В настоящее время эти вопросы приобрели острую актуальность в связи с задачами охраны окружающей среды.

Наиболее полно вопросы акустической коагуляции аэрозолей освещены в монографии Е. П. Медникова [31], Н. А. Фукса [32], обзоре Н. Л. Широковой [33], работах В. И. Тимошенко и др.

Физические явления, протекающие в аэрозоле при воздействии акустических волн, весьма многообразны. Отдельная частица, взвешенная в газе, вовлекается в колебательное движение, на нее действует давление звукового излучения, вызывая ее дрейф, она вовлекается в движение акустическими течениями и т. д. Между отдельными частицами возникает гидродинамическое взаимодействие. Перечисленные явления могут служить причиной сближения частиц и их коагуляции.

Среди факторов, влияющих на скорость коагуляции, можно выделить две группы. К первой относятся факторы, которые влияют на вероятность столкновения частиц; ко второй — факторы, влияющие на их слипание при столкновении.

Физические воздействия в виде электрических и акустических полей существенно влияют на движение частиц и, следовательно, на вероятность их столкновения. При определенных энергиях частиц, получаемых ими в полях, они могут сближаться, преодолевая первый глубокий потенциальный барьер, образуя устойчивую систему. Этот вопрос применительно к коагуляции гидрозолей в ультразвуковом поле был рассмотрен Г. А. Мартыновым и Д. С. Лычковым [34]. Таким образом, рассматриваемые воздействия могут оказывать влияние и на вторую группу факторов.

Кинетика коагуляции аэрозолей достаточно хорошо описывается экспоненциальной зависимостью

$$n = n_0 \exp(-kt),$$

где n и n_0 — счетные концентрации частиц аэрозоля, соответственно текущая и в начальный момент; k — коэффициент коагуляции.

Коэффициент коагуляции зависит от физико-химических свойств аэрозоля и характеристик акустического поля. В опытах Брандта [6] по акустической коагуляции аэрозоля парафинового масла с каплями радиусом 0,2–1,9 мкм при массовой концентрации 15–20 г/м³ на частоте 10 кГц для коэффициента коагуляции в зависимости от интенсивности были получены следующие значения:

Интенсивность, Вт/см ²	0,0067	0,06	0,11
Коэффициент коагуляции	0,43	0,92	1,28

Помимо интенсивности, на степень и скорость акустической коагуляции влияют: время озвучивания, составляющее при интенсивностях 1 Вт/см² несколько секунд, частота и исходная концентрация. Процесс акустической коагуляции начинается при интенсивности выше

0,1 Вт/см²; используются частоты колебаний от сотен герц до десятков килогерц, рациональная исходная концентрация должна быть больше 1 г/м³. Целесообразно сочетать акустическую коагуляцию с другими методами: инерционными и электрическими. Степень очистки газов электрофильтрами зависит от скорости дрейфа частиц:

$$\eta = 1 - \exp(-vk),$$

где v — скорость дрейфа; k — коэффициент, характеризующий геометрические размеры и скорость газа в электрофильтре.

Скорость дрейфа субмикронных частиц практически не зависит от их размера и имеет порядок нескольких см/с, с увеличением размера на порядок (10 мкм) заряд частиц становится пропорциональным квадрату радиуса. Поэтому целесообразна двухступенчатая схема: предварительная акустическая коагуляция субмикронных частиц и окончательная электрическая очистка. Такой подход был развит в работах Таганрогского радиотехнического института (Тимошенко В. И. и др.).

Акустическое воздействие может быть использовано для коагуляции тумана кислоты, очистки выхлопных газов от соединений фтора и т. п.

Буше [31] предложил интенсифицировать процесс осаждения аэрозольных частиц в существующих пыле-каплеулавливающих устройствах, встраивая в определенные места последних компактные газоструйные излучатели звука. Озвучивание аэрозоля, усиленное ортокINETическим взаимодействием и турбулизацией, способствует увеличению числа соударений с каплями воды и, следовательно, интенсификации очистки.

Промышленное применение акустической коагуляции в 1950–60-е годы вызвало серьезные затруднения, так как ориентировалось на источники ультразвука с частотами в сотни килогерц. Такие источники оказались малонадежными и дорогими. В связи с этим заслуживает внимания предложение В. И. Тимошенко о переходе на низкие частоты.

Для интенсификации процессов разделения неоднородных систем могут быть использованы различные физические воздействия и их сочетание. Выбор конкретного режима зависит от свойств системы и поставленной задачи. В качестве примера рассмотрим одну из таких задач.

За последнее десятилетие в криогенной технике в связи с широким использованием жидкого водорода возникла проблема его очистки от различных примесей [35]. Наибольшую опасность при работе крупной водородно-ожижительной установки представляет накопление в ней заметных количеств кислорода из-за недостаточно тщательной очистки циркулирующего газообразного водорода. Поэтому необходима очистка сырьевого водорода от примесей, которые при охлаждении затвердевают и нарушают работу установки.

Принято считать, что сырье для нормальной работы должно быть очищено от примесей до их остаточного содержания 1–10·10⁻⁶ доли (по объему). Однако примеси кислорода даже при такой концентрации (10⁻⁶) взрывоопасны, поэтому допускается не более 10⁻⁹ доли кислорода в сырье. При длительной работе крупной установки может произойти локальное накопление твердого кислорода в результате кристаллизации, например, в

области дроссельного вентиля. Весьма актуальной является проблема очистки жидкого водорода от примесей твердого кислорода при транспортировке и хранении продукта.

Для проведения оценочных расчетов принимаются следующие условия: жидкий водород находится при 20 К и давлении до $4 \cdot 10^5$ Па; минимальный объемный расход $10 \text{ м}^3/\text{сут}$, концентрация частиц твердого кислорода перед очисткой 10^{-6} объемных долей, средний диаметр частиц 10 мкм, концентрация частиц после очистки должна составить 10^{-9} объемных долей, тепловой поток к жидкости в области улавливания частиц должен стать минимальным.

Для анализа физических свойств потоков на входе в систему очистки и выходе из нее по литературным данным составляются таблицы физических свойств жидкого водорода и твердого кислорода. На частицу твердого кислорода радиусом a и плотностью ρ могут действовать следующие силы:

1) сила тяжести

$$F_T = 4/3 \pi a^3 \rho g;$$

2) выталкивающая сила Архимеда

$$F = 4/3 \pi a^3 \rho_{ж} g;$$

3) сила адгезии с плоскостью

$$F = Aa/(Gr^2);$$

4) сила адгезии двух частиц (сила аутогезии)

$$F = Aa/12r^2,$$

где A — константа молекулярного взаимодействия конденсированных тел (константа Ван-дер-Ваальса), имеет порядок величины $10^{-20} - 10^{-18}$ Дж;

5) сила гидродинамического сопротивления (сила лобового давления)

$$F = 0,5 c_w \rho_{ж} v_{ж}^2 \pi a^2,$$

где c_w — коэффициент лобового сопротивления, являющийся функцией числа Рейнольдса;

6) подъемная сила в гидродинамическом потоке жидкости

$$F = 0,5 c_A \rho_{ж} v_{ж}^2 \pi a^2,$$

где c_A — коэффициент подъемной силы, являющийся функцией числа Рейнольдса;

7) подъемная сила для частицы, вращающейся относительно жидкости (сила Магнуса)

$$F = \frac{4}{3} \pi a^3 \rho_{ж} v \frac{dV_{ж}}{dy}$$

причем угловая скорость вращения $\Omega = 0,5(dv_{ж}/dy)$;

8) сила трения вблизи плоской стенки

$$F = 0,121 (2a) \text{Re}_{\text{тр}}^{0,5} \tau_{\text{тр}} S/D,$$

где $f_{\text{тр}} = \tau/0,5 \rho_{ж} v_{ж}^2$; S — площадь стенки; τ — касательное напряжение трения жидкости на стенке;

9) центробежная сила инерции в жидкости, вращающейся с угловой скоростью Ω

$$F = 4/3 \pi a^3 \rho_{ж} \Omega^2 R,$$

где R — расстояние до оси вращения;

в случае действия силы Стокса — скорость радиального перемещения частиц

$$v_r = 2 \Omega^2 r (\rho - \rho_{ж}) a^2 / 9 \eta,$$

где r — радиус вращения частицы; η — коэффициент динамической вязкости;

10) сила Кориолиса

$$F = 4/3 \pi a^2 \Omega v_r;$$

11) сила звукового давления:

в поле бегущих волн

$$F = 2,4 \pi v_0^2 \rho_{ж} a^6 (2 \pi / \lambda)^4$$

и в поле стоячих волн

$$F = (5/3 \lambda) \pi^2 \rho_{ж} a^3 v_0^2 \sin(4 \pi x / \lambda),$$

где x — расстояние до ближайшего волнового узла; λ — длина волны; v_0 — амплитуда колебательной скорости жидкости;

12) сила адсорбции на границе газ — жидкость (сила флотации)

$$F = 2 \pi a \sigma \sin \theta,$$

где σ — межфазное поверхностное натяжение; θ — краевой угол смачивания;

13) сила давления электромагнитных волн (пондеромоторная сила)

$$F = J \pi a^2 (1 + r_0 + d) / c,$$

где J — плотность энергии; r_0 — коэффициент отражения; d — коэффициент поглощения; c — скорость распространения электромагнитных волн в среде;

14) сила кулоновского взаимодействия для заряженных частиц на расстояниях, больших их размера

$$F = q^2 / 4 \pi \epsilon \epsilon_0 R^2,$$

где q — заряд частиц; ϵ_0 — диэлектрическая постоянная; ϵ — диэлектрическая проницаемость среды; R — расстояние между частицами;

15) сила, действующая на частицу в неоднородном электрическом поле

$$F = 2 \pi a^3 \epsilon_0 \epsilon_2 ((\epsilon_1 - \epsilon_2) / (\epsilon_1 + 2 \epsilon_2)) \text{grad} E^2,$$

где ϵ_1 и ϵ_2 — относительные диэлектрические проницаемости частиц и среды;

16) сила магнитного притяжения (незаряженных частиц)

$$F = 4/3 \pi a^3 \chi (B / \mu_0) (dB / dx),$$

где χ — магнитная восприимчивость вещества; B — магнитная индукция; μ_0 — магнитная постоянная.

Приведенный перечень сил не является исчерпывающим, например не учтены фото- и термофорез, химические и ядерные взаимодействия и т. д., т. е. не учтено использование для целей очистки, например, химических и ядерных реакций. Анализ приведенных сил показывает, что их можно сгруппировать на условно положительные (т. е. способствующие улавливанию) и отрицательные (т. е. препятствующие улавливанию); некоторые из сил в одних условиях будут положительными, а в других отрицательными. Если в качестве масштаба действия сил выбрать силу тяготения F_T , то получится шкала сил, которые необходимо учитывать. В этой шкале некоторая i -я сила имеет относительную величину, равную $f_i = F_i / F_T$.

В ряде известных способов улавливания используются те или иные из перечисленных сил, использование же других сил или комбинаций дает новые способы улавливания и контроля, которые имеют определенные достоинства и недостатки. Величины некоторых сил лимитированы экстремальными значениями свойств используемых веществ, технологических и конструктивных параметров, технико-экономическими и другими показателями. Наибольшее значение из рассматриваемых сил имеют гидродинамические и магнитные, поэтому выбираем метод магнитного воздействия в потоке, т. е. МГД-сепарацию.

Рассмотрим теоретическую модель процесса магнитного улавливания и прежде всего поведение парамагнитной частицы в потоке жидкости (рис. 6.10). Уравнение движения по координате x имеет вид:

$$m(d^2x/dt^2) = F_M - F_C, \quad (6.16)$$

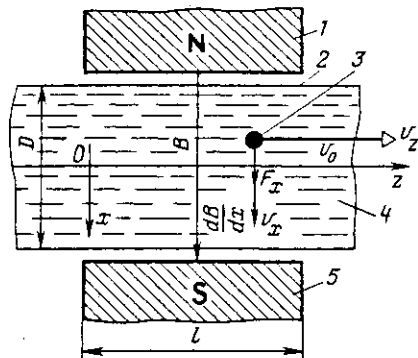


Рис. 6.10. Расчетная схема движения частицы в магнитном поле:

1, 5 — полюса магнитной системы; 2 — трубопровод; 3 — частица; 4 — жидкость

где $m = 4/3\pi a^3 \rho_1$ — масса частицы; F_M — магнитная сила; F_c — сила сопротивления, которую можно принять Стоксовской:

$$F_c = 6\pi\eta a(dx/dt);$$

η — коэффициент динамической вязкости; ρ_1 — плотность частицы.

Принимая $v = dx/dt$, $\tau = m/6\pi\eta a = 2a\rho_1/9\eta$ и $\varphi = \chi B/\rho_1\mu_0(dB/dx)$, уравнение (6.16) можно представить в виде

$$dv/dt + v/\tau - \varphi = 0.$$

Решением этого уравнения будет

$$v = v_s[1 - \exp(-t/\tau)],$$

где $v_s = \varphi\tau$ — стационарная (конечная) скорость.

Тогда путь, пройденный частицей поперек потока (по оси x), равен

$$x = v_s t - v_s \tau [1 - \exp(-t/\tau)],$$

если $t \ll \tau$, то $x = v_s t_0$, где t_0 — время прохода частицы через систему.

Принимаем $x = D$, имеем $t_0 D/v_s$, где D — поперечный размер канала.

Отсюда можно определить длину магнитной системы $l = v_0 t_0$, а так как средняя скорость потока по оси z $v = Q/t_0 S$, где Q — протекающий объем; S — сечение, окончательно для длины магнитной системы получим

$$l = 6Q\eta\mu_0/[t_0 Da^2 \chi B(dB/dx)]. \quad (6.17)$$

Для численных оценок возьмем $a = 10 - 50$ мкм, $Q = 60$ м³, $t_0 = 2$ ч, $\eta = 1,3 \cdot 10^{-5}$ кг/(м·с), $\chi = 4\pi 80 \cdot 10^{-6}$, $B = 1,0$ Тл, тогда длина системы $l \approx 1$ м.

Этот результат показывает принципиальную техническую возможность реализации магнитного способа очистки жидкого водорода от парамагнитных частиц твердого кислорода. В случае применения для улавливания парамагнитных частиц гиперпроводящих или сверхпроводящих соленоидных магнитных устройств, создающих более сильные магнитные поля и крутые градиенты, магнитное устройство может быть выполнено более компактным. Следует отметить, что длина магнитного устройства сильно зависит от радиуса улавливаемых частиц $l \sim 1/a^2$, поэтому для частиц очень малых размеров, приближающихся к броуновским, выбранный метод окажется неэффективным. Кроме того, для очень малых частиц магнитная восприимчивость уменьшается, что не учитывалось в решении задачи. Разумеется, что наиболее эффективны магнитные методы очистки от примесей с ферромагнитными свойствами [36].

Электрические методы очистки и разделения систем становятся эффективными при различии диэлектрических свойств частиц и среды.

Например, для систем с нефтепродуктами [37], систем водоснабжения, очистки сбросовых вод и тому подобных задач [38].

Сепарация от газовых включений может быть интенсифицирована в зависимости от свойств жидкости электрическим или магнитным полем.

В работе [39] описывается электрогидродинамический (ЭГД) сепаратор, основанный на воздействии электрического поля на включения (пузырьки) в жидкости (в потоке). Основными факторами, влияющими на процесс разделения фаз, являются: неоднородность поля, разность диэлектрических проницаемостей среды носителя ϵ_1 и включений ϵ_2 и наличие направленного потока среды. ЭГД-сепаратор позволяет отделить все примеси, для которых $\epsilon_2 > \epsilon_1$ и $\epsilon_1 > \epsilon_2$. Рекомендуемые параметры сепаратора: межэлектродное расстояние 7–10 мм, разность потенциалов 20 кВ при скорости потока до 0,05 м/с.

Аналогично в магнито-гидродинамическом сепараторе, основанном на разности магнитных проницаемостей (или поляризуемостей), можно выделять, например, газовые включения из парамагнитной среды. В работе [40] предложено в качестве такого МГД-сепаратора использовать соленоид. Для газовых включений радиусом около 5 мм в жидком кислороде дан расчет коэффициента сепарации в зависимости от скорости потока и магнитной индукции в интервале: 0,1 Тл при скорости от 1 м/с и 1 Тл при скорости до 1 см/с.

Из комбинированных методов разделения неоднородных систем можно отметить, например, метод совместного воздействия ультразвукового поля и центробежных сил, предложенный в 1938 г. П. Жирардом и Н. Маринеско и развитый далее в работах П. Грегуша.

6.4. ФОРМОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Интенсификация процессов переработки полимерных материалов направлена на изменение характера течения неньютоновых жидкостей [41]. Акустические воздействия позволяют реализовать различные эффекты, влияющие на реологические свойства полимеров. Эти эффекты можно условно разделить на две группы: поверхностные и объемные.

Поверхностные эффекты проявляются на границах раздела расплавов с твердой фазой. Они сопровождаются существенным уменьшением адгезии и, как следствие, изменением характера течения вблизи твердых поверхностей. В частности, можно отметить следующие эффекты при периодическом режиме деформирования: нарушение структурных связей, носящее как тиксотронный, так и деструктивный характер; переход в высокоэластичное состояние и уменьшение вязкости, связанное с увеличением температуры поверхностных слоев за счет поглощения энергии и увеличения теплообмена со стенкой; кавитацию и др. Совокупность воздействия поверхностных эффектов приводит к пристенному скольжению полимерных материалов, существенно влияющему на различные технологические процессы их формирования.

Объемные эффекты связаны, прежде всего, с нелинейностью полимерных систем и спецификой их поведения при наложении колебаний, а также с нелинейным взаимодействием колебаний и течений в этих системах. В объеме материала могут проявиться, как отмечено выше, тиксотропия, высокоэластичность, разогрев и другие явления, зависящие от реологических свойств систем и характера воздействия.

В высоконаполненных системах под действием молекулярных сил возникает сцепление одной частицы с другой, самопроизвольно образуются агрегаты из частиц и сложные пространственные структуры.

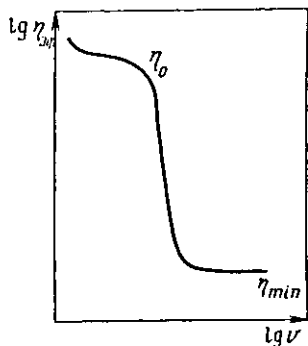


Рис. 6.11. Зависимость степени разрушения дисперсных структур от скорости деформации

Процессы деформирования, формоизменения, течения и другие определяются соотношением между энергией (или прочностью) связей и их числом в единице объема с величиной подводимой к этим связям механической энергии [42]. Поэтому эффективная вязкость дисперсных систем $\eta_{эф}$ по мере увеличения скорости деформирования V или напряжения сдвига может уменьшаться на пять-семь порядков от наибольшей вязкости для неразрушенной структуры η_0 в отсутствие воздействий до наименьшей η_{min} , соответствующей предельно разрушенной структуре (рис. 6.11).

Воздействие колебаний на упруго-вязкопластичные материалы приводит к резкому уменьшению предельного напряжения сдвига или его полному устранению. Система переходит в состояние с эффективной вязкостью, зависящей от интенсивности колебаний. Бингамовские пластики при этом превращаются в ньютоновскую жидкость.

Воздействия колебаний на сыпучие системы приводят к их оживлению, причем величина эффективной вязкости также зависит от интенсивности колебаний.

При теоретическом анализе влияния акустического воздействия на течение полимеров можно выделить три характерных режима воздействий в зависимости от соотношений между длиной волны звука λ и характерным геометрическим размером l для области материала, в которой осуществляется воздействие: $\lambda \gg l$, $\lambda \sim l$ и $\lambda \ll l$. На практике реализуются первый и третий предельные случаи. Действительно, поскольку скорость звука в расплавах составляет 10^2-10^3 м/с, в

области низких частот (< 100 Гц) для большинства пресс-форм, экструзионных головок и другого оборудования выполняется условие $\lambda \gg l$, тогда как при переходе к ультразвуковым частотам ($> 10^4$ Гц) наблюдается обратное неравенство. Дополнительное деление на эти же режимы (низкочастотные и высокочастотные) связано со значительным возрастанием коэффициента затухания при переходе к ультразвуковым частотам.

Задача о влиянии наложения сдвиговых колебаний на установившееся сдвиговое течение была рассмотрена А. Лоджем [43]. Уравнения для деформации s и скорости сдвига $\dot{s}(t)$ при гармонических колебаниях с круговой частотой ω и амплитудой a имеют вид:

$$s = s(t, t') = G(t-t') + a(\sin \omega t - \sin \omega t');$$

$$\dot{s}(t) = G + a\omega \cos \omega t,$$

где G — скорость сдвига установившегося течения; t и t' — моменты времени ($t' \leq t$).

Компоненты напряжения равны:

$$p_{11} - p_{22} = a^2(A - B \cos 2\omega t - C \sin 2\omega t) + \mu_2 G^2 + 2aG[(\mu_1 - \partial D / \partial \omega) \cos \omega t - (\partial A / \partial \omega) \sin \omega t]; \quad (6.18)$$

где A, B, C, D, μ_1, μ_2 — определяются через функцию памяти [43].

Из анализа формулы (6.18) видно, что разность нормальных напряжений состоит из членов, характеризующих вклады колебательного движения (первое слагаемое), установившегося сдвигового течения (второе слагаемое) и результата взаимодействия обоих типов течения

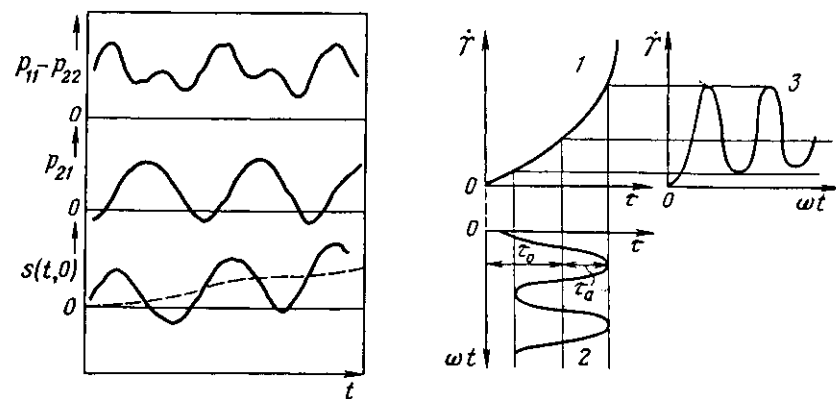


Рис. 6.12. Зависимость нормальных компонент напряжения $p_{11}-p_{22}$, напряжения сдвига p_{21} и величины деформации сдвига $s(t, 0)$ от времени t

Рис. 6.13. Нелинейный отклик течения полимера со степенным законом течения на гармонические колебания:

1 — кривая течения; 2 — график напряжения $\tau = \tau_0 + \tau_a \sin \omega t$; 3 — результирующая кривая течения

(третье слагаемое). Коэффициент αG в последнем слагаемом характеризует влияние амплитуды колебаний и скорости установившегося сдвигового течения на разность нормальных напряжений. В общем виде влияние колебаний на течение показано на рис. 6.12.

В работах Н. И. Басова с соавторами [41] анализ влияния колебаний на процесс течения проводится с использованием аналогии нелинейной кривой течения в координатах скорость сдвига $\dot{\gamma}$ – напряжение сдвига τ с вольтамперной (анодносеточной) характеристикой трехэлектродной лампы (рис. 6.13). В области сильной нелинейности кривой течения I наложение гармонического колебания (кривая 2) на установившееся течение приводит к нелинейному отклику (кривая 3). Из графика отклика видно, что увеличение среднеинтегральной скорости потока вызвано наложением на него колебаний.

Относительный эффект при степенном законе течения ($\dot{\gamma} = k\tau^n$) можно рассчитать по формуле

$$s = (1/\dot{\gamma}_0) \int_0^{2\pi/\omega} \dot{\gamma}(t) dt = \int_0^{2\pi/\omega} [1 + (\tau_m/\tau_0) \sin \omega t]^n dt, \quad (6.19)$$

где τ_0 и τ_m – соответственно постоянная составляющая и амплитудное значение переменной составляющей касательного напряжения.

Для некоторых целочисленных значений n из формулы (6.19) следует при $n=1$ величина $s=1$; при $n=2$ величина $s=1 + \tau_m/2\tau_0$; при $n=3$ величина $s=1 + 3\tau_m/2\tau_0$.

Таким образом, с увеличением показателя степени n и отношения τ_m/τ_0 среднеинтегральная скорость потока растет, что можно использовать для интенсификации процесса формования различных полимерных материалов (ПВХ, полипропилена, полистирола, полиэтилена, термоэластопластов, резиновых смесей и др.).

Учет влияния волнового затухания на процесс виброэкструзии в плоском щелевом канале проведен в работе [41], исходя из предположения, что зависимость фазового сдвига от расстояния имеет линейный характер и отсутствует искажение формы волны.

Вообще же задача распространения волн в вязкоупругой среде достаточно сложна; обзор ранее выполненных работ в этом направлении дан в монографиях [44, 45]. Еще более сложной является задача о волновых явлениях в расплаве текущего полимерного материала и тем более о влиянии волн на течение. Поэтому ограничимся некоторыми общими замечаниями, следующими из теории нелинейных волн [46].

Предположим, что общая система уравнений сведена к одному нелинейному волновому уравнению

$$L_1(v) = \epsilon L_2(v^2) + \dots, \quad (6.20)$$

где L_1 – линейный оператор, допускающий решение уравнения; v – колебательная скорость; $L_2(v^2)$ – символическая запись членов второго порядка по v ; ϵ – малый параметр нелинейности.

Уравнение (6.20) можно решать методом последовательных приближений

$$v = v^1 + v^2 + \dots$$

Для одномерной волны, распространяющейся по координате x с граничным условием $x=0$, $v = v_m \sin \omega t$, получим решение уравнения первого приближения:

$$v^1 = v_m \sin \omega(t - x/c). \quad (6.21)$$

Тогда подстановка (6.21) в правую часть (6.20) дает уравнение второго приближения:

$$L_1 v^2 = \epsilon L_2 [v_m^2 \sin^2 \omega(t - x/c)] + \dots \quad (6.22)$$

Таким образом, во втором приближении квадратичная нелинейность приводит к последовательности нелинейного взаимодействия волн, дающей как вклад в основную волну с частотой ω , так и появление волн с частотами $\omega + \omega = 2\omega$, $2\omega + \omega = 3\omega$, $2\omega + 2\omega = 4\omega \dots$. Наиболее интересным применительно к поставленной задаче представляется появление процесса вида $\omega - \omega = 0$, т. е. акустического нелинейного детектирования, или появление постоянной составляющей, приводящей к увеличению средней скорости потока. Вообще же волновые явления здесь очень многообразны, и их анализ может дать много новых эффектов, важных для технологии. В связи с этим представляются также перспективными импульсные режимы воздействия.

Примеры реализации акустических методов интенсификации в процессах формования приведены в работе [41].

Помимо влияния на процессы течения в расплавах полимеров, акустические методы позволяют интенсифицировать и процессы

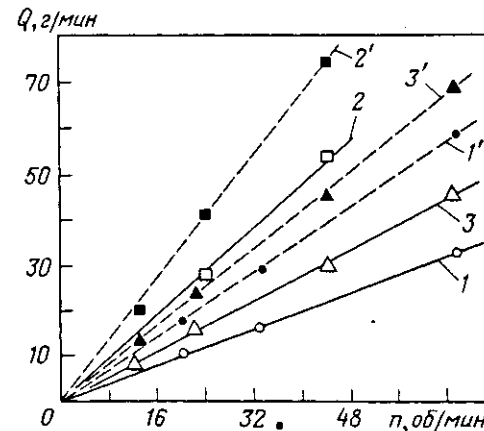


Рис. 6.14. Зависимость производительности Q от скорости вращения шнека n :
1, 2, 3 – в отсутствие ультразвука; 1', 2', 3' – с ультразвуком; материал: 1, 1' – полиэтилен;
2, 2' – полистирол; 3–3' – порошок К-18-2

переработки с участием твердой фазы, например смешение, загрузку и др.

Одним из физических эффектов, который используется в этом случае, является нелинейная зависимость сухого трения от скорости. Так, если некоторое тело массой m движется по тангенциально колеблющейся поверхности с относительной скоростью $v_{\text{отн}}(t) = \dot{x} - \dot{\xi}$ (где \dot{x} — абсолютная скорость, $\dot{\xi} = a\omega \cos \omega t$ — колебательная скорость поверхности, a — амплитуда, ω — круговая частота), то сила трения выражается в виде z -зависимости от скорости [47]:

$$F_{\text{тр}}(v_{\text{отн}}) = k_{\text{тр}}(\dot{x} - \dot{\xi})mg/|\dot{x} - \dot{\xi}|, \quad (6.23)$$

где $k_{\text{тр}}$ — постоянный коэффициент трения.

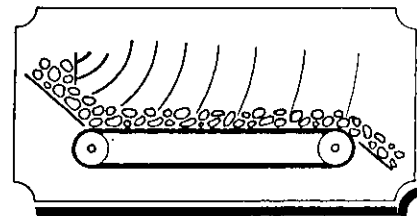
Если начальная скорость тела \dot{x}_0 меньше амплитуды колебательной скорости поверхности, т. е. $\dot{x}_0 < \omega a$, то в присутствии колебаний коэффициент трения уменьшается в n раз; при этом

$$n = \pi \omega a / 2 \dot{x}_0.$$

Разумеется, при движении сыпучих тел в поле колебаний появляются дополнительные факторы, однако тенденция уменьшения граничного трения с увеличением частоты и амплитуды колебаний сохраняется. Более детальный анализ проблемы дан в работах [48, 49].

В МИХМе А. В. Салосиным и др. исследовалось влияние наложения ультразвуковых колебаний через шнек на зону загрузки. На рис. 6.14 показана зависимость производительности от скорости вращения шнека в отсутствие статического давления при 20°C для различных материалов.

Таким образом, наложение механических колебаний и волн позволяет целенаправленно управлять физико-механическими (структурными и реологическими) характеристиками веществ, что может быть использовано для интенсификации разнообразных процессов переработки полимерных материалов и композиций.



Глава 7

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТЕПЛОМАССОБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Различные тепломассообменные процессы: кристаллизация, сушка, сорбция, экстракция и другие широко распространены в химической технологии. Как правило, это энергоемкие процессы, имеющие большую длительность. Поэтому задача интенсификации подобных процессов очень актуальна.

Поскольку коэффициенты молекулярного переноса тепла и массы (теплопроводности и диффузии) в однородных системах от электрических, магнитных и других воздействий непосредственно не зависят, методы интенсификации тепломассообмена ориентированы в основном на изменение гидродинамической обстановки на границе фаз, т. е. на вынужденную конвекцию.

Существенное влияние на конвективные составляющие оказывают разнообразные акустические потоки. Электромагнитные методы, кроме того, используются для создания мощных внутренних источников тепла. В последнее время появились работы по исследованию влияния резонансных излучений на фазовые переходы, что также представляется перспективным научно-техническим направлением.

7.1. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И РАСТВОРЕНИЕ

Известно, что кристаллизация из растворов включает в себя две основные стадии: образование кристаллических зародышей и их дальнейший рост, взаимодействие между собой и с маточным раствором. Соответственно, кинетика кристаллизации характеризуется двумя величинами: скоростью образования зародышей и скоростью роста кристаллов. В зависимости от свойств веществ, условий проведения процесса и требований к конечному продукту обе или одна из этих стадий могут оказаться лимитирующими.

Общим термодинамическим условием, при котором из раствора образуются кристаллы, является пересыщение или переохлаждение раствора. Однако соблюдение только этого условия недостаточно, так как переохлажденные растворы могут длительное время находиться в метастабильном состоянии [1].

Динамические воздействия на пересыщенный раствор, такие как перемешивание, встряхивание, трение о стенки, звуковые и ультразвуковые колебания, влияют на образование зародышей. Исторические обзоры исследований по кристаллизации содержатся в работах В. Оствальда и М. Фольмера [1].

Первыми обнаружили влияние ультразвука на процесс кристаллизации Ричардс и Люмис в 1927 г.

Помимо механических воздействий, изучалось также влияние на кристаллизацию электрических и магнитных полей, ультрафиолетовых и рентгеновских лучей, потоков электронов и нейтронов. А.В. Шубников показал влияние электрического поля на зарождение центров кристаллизации в растворе хлорида аммония. В опытах Ясуичи наблюдалось увеличение зародышей в растворах солей при прохождении через них электромагнитных волн длинами 30–90 см. Таким образом, физические воздействия могут способствовать зарождению новых центров кристаллизации, а некоторые – ускорить и линейный рост.

В отношении причин, вызывающих влияние на зарождение кристаллов, мнения ученых расходятся. Обсуждение некоторых гипотез дано Л. Н. Матусевичем [2] и Б. Чалмерсом [3].

Механические воздействия (встряхивание, перемешивание, удары, трение о стенки, звук и ультразвук) в отсутствие кавитации обладают одной общей особенностью – упорядоченными колебаниями частиц среды. Возможно, именно от этого фактора и зависит образование зародышей.

Для оценок энергетических характеристик зародышеобразования в МИХМе (Кардашев Г. А., Першина М. А., Салосин А. В., Манукян С. Г.) были поставлены специальные опыты. Раствор аммиачной селитры объемом 4 л переохлаждали на 3°C. В качестве воздействия использовали стальной шарик, ударяющий по наружной стенке сосуда. Энергия удара зависела от высоты подъема шарика. В другой серии опытов над поверхностью раствора резко (за несколько мс) создавали разрежение или сжатие. Совершаемую газом механическую работу измеряли. Возмущения давления, вносимые в раствор, регистрировались гидрофоном. Для наблюдения зародышеобразования был использован известный метод „проявления” Г. Таммана [1]. Подсчитывали число кристаллов, выпавших на дно сосуда. Экспериментальные точки (рис. 7.1) показывают наличие пороговой энергии и линейной зависимости числа зародышей от полной энергии воздействия. Следует иметь в виду, что лишь какая-то часть полной энергии воздействия идет на инициирование акта зародышеобразования. Поэтому приведенные значения энергии в пересчете на один зародыш на много порядков превышают известные теоретические.

Механизм коагуляционного возникновения субмикроскопических зародышей с учетом влияния ультразвука рассмотрен М. Е. Архангельским и Ю. Г. Статниковым [4]. Однако оценки времен коагуляционного роста, выполненные О. М. Годесом с соавторами [5], показывают, что для растворов такой механизм уступает место диффузионному

Рис. 7.1. Зависимость числа центров кристаллизации в пересыщенном растворе от энергии удара

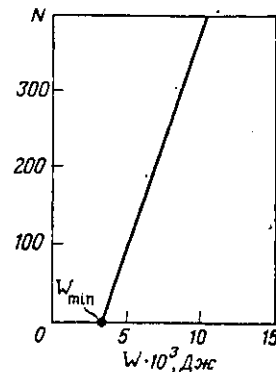
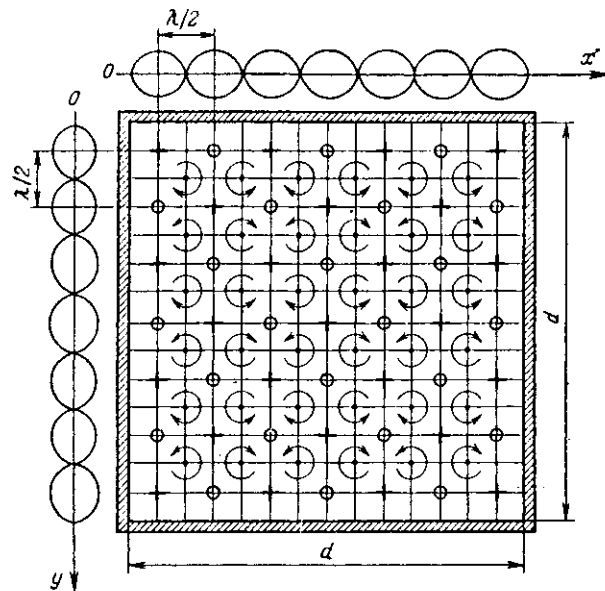


Рис. 7.2. Двухмерные стоячие капиллярные волны на поверхности жидкости



росту. Статистический подход был развит в работе А. Н. Колмогорова [6].

Пиз и Блинкс исследовали реальную прочность жидкостей. Раствор легко кристаллизующегося вещества обрабатывался ими для удаления центров пониженной прочности. Затем определялась кавитационная прочность при температурах несколько выше и ниже температуры кристаллизации. Было замечено, что кавитация возбуждается одновременно с кристаллизацией. В. И. Образцов и Б. Ф. Сотник [7], проведя подобные опыты, делают вывод, что кристаллизующаяся среда характеризуется пересыщением газами, создающими благоприятные условия для возникновения парогазовых полостей. Вместе с тем, в свете изложенного выше, эти опыты можно интерпретировать так.

Механическое возмущение может вызвать в пересыщенном растворе появление пары пузырек — кристалл. Это явление легко наблюдать экспериментально: в условиях воздействия мощного ультразвука на раствор в зоне кавитации к поверхности раствора поднимаются пузырьки, а на дно падают кристаллы. При слабых „докавитационных” полях пузырек не вырастает, вновь растворяясь, а кристаллический зародыш при наличии пересыщения продолжает расти.

В режиме кавитации скорость зародышеобразования в растворах сильно возрастает. Чалмерс [3] предположил два механизма зарождения центров кристаллизации в ультразвуковом поле в режиме кавитации: понижение температуры стенки пузырька при его расширении и сдвиг температуры плавления, вызываемый ударной волной. Подробное обсуждение этих механизмов приводится в работе Р. Хиклинга [8].

При длительных воздействиях ультразвука в режиме кавитации начинается дробление выросших кристаллов, что создает большой дополнительный поток зародышей. Поскольку в кавитационном пузырьке сосредоточиваются сильные электрические микрополя, а, как отмечалось, электрическое поле влияет на зародышеобразование, не исключен и электрический механизм стимулирования зародышеобразования.

Исследования влияния на кристаллизацию докавитационного ультразвукового поля стоячих волн А. П. Капустиным и Х. С. Багдаровым [9] показали, что наибольшее число центров образуется в пучностях давления (узлах смещения и скорости) волны. Линейная скорость в узлах давления становится меньше естественной, и кристалл растет в тангенциальном направлении по отношению к направлению смещения частиц. В пучностях давления кристалл растет быстрее и нормально по отношению к направлению смещения частиц.

Все эти опыты проводились в одномерных стоячих волнах. В МИХМе были проведены эксперименты с трехмерными и двухмерными стоячими волнами [10].

Двухмерные стоячие волны создавались на поверхности жидкости вертикальными колебаниями квадратной рамки при условии кратности ширины рамки d половине длины капиллярной волны $\lambda/2$. На поверхности жидкости, заключенной во внутреннем пространстве, образовывались двумерные стоячие волны (рис. 7.2). Длину поверхностно-капиллярной волны рассчитывали по формуле:

$$\lambda = (2\pi\sigma/\rho f^2)^{1/3}, \quad (7.1)$$

где σ и ρ — коэффициент поверхностного натяжения и плотность жидкости; f — частота колебаний.

Используя трассер, обнаружили, что внутри колеблющихся ячеек на пересечении линий узлов располагаются микровихри, вращение в которых чередуется в шахматном порядке (на рис. 7.2 микровихри показаны стрелками). Исследовались волны длиной от $0,25 \cdot 10^{-2}$ до $1,4 \cdot 10^{-2}$ м, при этом соответственно угловые скорости вихрей изменялись от 20 до 1 рад/с, а амплитуду колебаний от $0,5 \cdot 10^{-3}$ до $0,02 \cdot 10^{-3}$ м.

Исследования кристаллизации в микровихрях позволили установить, что в микровихрях протекает весь цикл от зарождения до выращивания кристалла сферической формы. На основании этих исследований были разработаны способ кристаллизации и устройство, реализующее его. Ниже приведен пример интенсификации процесса кристаллизации.

В условиях массовой кристаллизации из растворов солей часто получают продукты иглообразной, чешуйчатой и другой формы с широким спектром распределения размеров кристаллов. Эти особенности затрудняют дальнейшую технологию переработки. Если задан необходимый диаметр кристаллов, то по нему можно выбрать необходимую степень пересыщения и число зародышей. Так как между числом зародышей и энергией воздействия существует прямо пропорциональная зависимость, можно найти и энергию воздействия на этапе зародышеобразования. Для определения коэффициента пропорциональности для данного вещества и вида воздействия необходимо провести дополнительное или дать теоретические оценки.

Предположим, что рост зародышей представляет собой диффузионный процесс, который можно ускорить, используя конвекцию. Тогда первоначально нужно создать максимальную относительную скорость движения кристалла и раствора. Для взвешенных в растворе кристаллов их относительное движение можно организовать, создавая колебания раствора на определенной частоте, изменяемой в ходе роста кристаллов.

Таким образом, в качестве интенсифицирующего можно выбрать акустическое воздействие, характеристики которого (амплитуда и частота), должны быть рассчитаны из анализа модели процесса.

Возможны два случая акустического воздействия на рост кристалла.

В докавитационном поле движения единичного кристалла зависит от соотношения между инерционными и вязкими силами. Если пренебречь изменением массы за время, сравниваемое с периодом колебаний, то аналогично механике аэрозолей [11] можно ввести время релаксации:

$$\tau = m / 6\pi\eta R, \quad (7.2)$$

где m и R — соответственно масса и радиус кристалла; η — коэффициент динамической вязкости раствора.

В зависимости от отношения времени релаксации к периоду колебаний возможны три режима движения: вязкий ($\tau/T < 0,02$), переходный ($0,02 < \tau/T < 20$) и инерционный ($\tau/T > 20$), где T — период колебаний.

Полагаем, что рост кристалла лимитируется диффузией вещества к его поверхности.

В вязком режиме кристалл растет от зародыша радиусом R_0 до кристалла радиусом R_1 ; причем кристалл полностью увлекается колеблющимся раствором. Поэтому перенос вещества подчиняется законам молекулярной диффузии. С учетом сферической симметрии дифференциальное уравнение изменения массы кристалла будет иметь вид [12]:

$$dm = 4\pi D \Delta c R dt. \quad (7.3)$$

(где D — коэффициент диффузии; Δc — пересыщение; c — концентрация) с граничными условиями $c = c_0$ на поверхности кристалла и $c = c_0 + \Delta c$ вдали от нее; c_0 — начальная концентрация.

Тогда кинетическое уравнение для радиуса кристалла запишется так:

$$R_1^2(t) = R_0^2 + 2D \Delta c / \rho, \quad (7.4)$$

где ρ — плотность кристалла.

В переходном режиме радиус кристалла увеличивается от R_1 до R_2 , причем в своем относительном движении кристалл начинает по фазе отставать от раствора. Это приводит к появлению конвективной составляющей, зависящей от средней колебательной скорости

$$v = A\omega/2\sqrt{2},$$

где A — амплитуда колебаний; ω — круговая частота.
Дифференциальное уравнение конвективной диффузии по В. Г. Левичу [12] в сферических координатах имеет вид

$$dm = 7,98D^{2/3} \Delta c v^{1/3} R^{1/3} dt \quad (7.5)$$

при тех же граничных условиях.

Уравнение кинетики соответственно можно получить из (7.5):

$$R_3(t) \approx (R_1^{5/3} + 2D^{2/3} \Delta c v^{1/3} t)^{3/5} \quad (7.6)$$

Наконец, в инерционном режиме радиус кристалла увеличивается от R_1 до R_3 в результате конвективной диффузии. Поскольку толщина диффузионного пограничного слоя мала для больших R , этот слой можно считать плоским. Тогда дифференциальное уравнение роста запишется в виде:

$$dm = 1,9D^{2/3} \Delta c v^{-1/6} \nu^{1/2} R^2 dt, \quad (7.7)$$

где ν — кинематическая вязкость раствора; граничные условия остаются прежними.

Кинетическое уравнение для радиуса кристалла будет иметь вид:

$$R_3(t) = R_2 + 1,9D^{2/3} \Delta c v^{-1/6} \nu^{1/2} t / 4\pi \rho. \quad (7.8)$$

Радиусы R_1 и R_2 могут быть найдены «спшиванием» решений или для оценок приняты соответственно из соотношений $\tau/T = 0,02$ и $\tau/T = 20$.

На рис. 7.3 показаны кривые кинетики роста кристаллов аммиачной селитры в акустическом поле, рассчитанные по уравнениям (7.4), (7.6) и (7.8). В расчетах приняты частоты 15, 20, 35 и 45 кГц, $R_0 = 10^{-4}$ см, $R_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ см, $R_2 = 5,8 \cdot 10^{-3}$ см, $D = 3 \cdot 10^{-6}$ см²/с, $\Delta c = 7,8 \cdot 10^{-4}$ г/см³; $\nu = 10^{-2}$ см²/с, $\rho = 1,725$ г/см³. Интенсивность ультразвука принята 3 Вт/см², что соответствует колебательной скорости 45 см/с.

В кавитационном поле на кристалл помимо колеблющегося потока действуют захлопывающиеся пузырьки. Оценим это действие.

Основной эффект, приносимый кавитационными пузырьками, это — кавитационная эрозия поверхности. В физической модели процесса предполагаем, что эрозия осуществляется под воздействием удара кумулятивных струй о поверхность кристалла. Пусть вокруг кристалла радиусом R в слое толщиной $2R_n$ находятся кавитационные пузырьки радиусом R_n , способные при захлопывании создавать кумулятивные струи радиусом R_c (рис. 7.4). Энергия, запасенная в единичном пузырьке объемом $V_{1п}$, равна

$$W_{1п} = p V_{1п} \quad (7.9)$$

где p — давление в пузырьке.

Пренебрегая потерями, считаем, что эта энергия переходит в кинетическую энергию струи

$$W_0 = W_{1п} = 0,5 m_c v_c^2 \quad (7.10)$$

где m_c — средняя масса струи.

Соударение струи с кристаллом считаем абсолютно неупругим, тогда из закона сохранения импульса

$$m_c v_c = m v, \quad (7.11)$$

где m — масса кристалла.

Энергия отдачи кристалла после удара струи равна:

$$W_{кр} = (m_c v_c)^2 / 2m. \quad (7.12)$$

Разность между энергией струи и энергией отдачи и определяет энергию, идущую на эрозию. Относительная величина этой энергии представляет собой меру эрозионной активности ϵ . Из уравнений (7.9) — (7.12) для эрозионной активности находим

$$\epsilon = 1 - m_c / m. \quad (7.13)$$

Поскольку масса кристалла изменяется в процессе его роста, изменяется и эрозионная

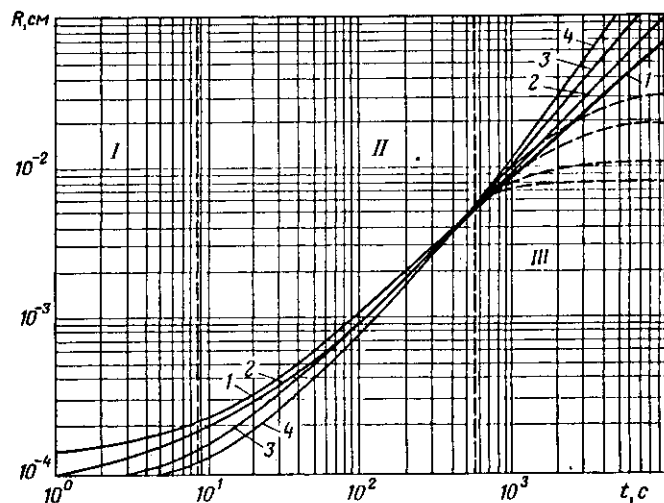


Рис. 7.3. Кинетика роста кристаллов в акустическом поле:

I — вязкая область; II — переходная; III — инерционная область; 1 — 15 кГц; 2 — 20 кГц; 3 — 35 кГц; 4 — 45 кГц; сплошные линии без учета кавитации, штриховые с учетом влияния кавитации

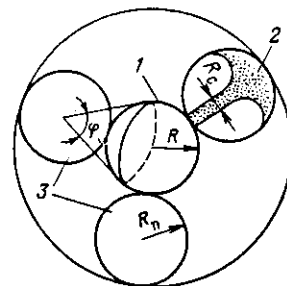


Рис. 7.4. Расчетная схема кавитационной эрозии кристалла:

1 — кристалл; 2 — кумулятивная струя; 3 — пузырьки

активность в соответствии с уравнением (7.13), причем масса струи m_c зависит от радиуса пузырька, а следовательно, и от частоты.

Число кавитационных пузырьков, захлопывающихся в выделенном сферическом слое около кристалла, зависит от индекса кавитации K и может быть найдено из таких элементарных геометрических соображений, как

$$N = wK[(R + 2R_n)^3 - R^3] / R_n^3 \quad (7.14)$$

где w — вероятность попадания струи в кристалл.

Вероятность попадания струи в кристалл зависит от телесного угла Ω , под которым виден кристалл из центра кавитационного пузырька (см. рис. 7.4), т. е.

$$w = \Omega / 4\pi = 0,5 - (R_n^2 + 2R_n R)^{0,5} / 2(R_n + R). \quad (7.15)$$

Максимальный объем кавитационной лунки $V_{зр}$ на кристалле можно приравнять к объему полусферы с радиусом, равным радиусу кумулятивной струи:

$$V_{зр} = 2/3 \pi R_c^3 \quad (7.16)$$

или, учитывая соотношение между радиусом струи и радиусом пузырька $R_c \approx 0,1 R_n$, получим

$$V_{зр} \approx 2 \cdot 10^{-3} R_n^3 \quad (7.17)$$

Это позволяет найти массовую скорость эрозии кристалла в поле, изменяющемся с частотой f :

$$dm/dt = -\rho V_{\text{эп}} \epsilon N f, \quad (7.18)$$

и соответственно среднюю радиальную скорость

$$dR/dt = -V_{\text{эп}} \epsilon N f / 4\pi R^2. \quad (7.19)$$

Из предыдущего изложения видно, что кавитационная эрозия будет происходить на частоте 20 кГц только в переходном и инерционном режимах роста кристалла. Поэтому в кавитационном режиме надо учесть, помимо линейного роста, и эрозию. Наибольшее влияние на рост кристалла кавитация оказывает в инерционном режиме, для которого с учетом уравнений (7.8) и (7.19) получаем уравнение линейного роста в виде

$$dR/dt = 1,9 \Delta c v^{-1/6} \nu^{1/2} / 4\pi \rho - V_{\text{эп}} \epsilon N f / 4\pi R^2. \quad (7.20)$$

За начальный радиус кристалла в этом уравнении надо взять конечное значение радиуса в переходном режиме. Численный расчет для аммиачной селитры при интенсивности ультразвука 3 Вт/см² ($K = 0,5$) по этому уравнению показывает (см. рис. 7.3, штриховые кривые), что кавитация ограничивает предельный радиус растущих кристаллов.

Из проведенного анализа наиболее интересным для технологии является вывод о том, что, изменяя акустические характеристики (частоту и интенсивность), можно получить наперед заданную гранулометрическую фракцию кристаллов округлой формы. Задавая определенный температурно-кавитационный режим, можно управлять ростом кристаллов, например периодически изменять интенсивность ультразвука относительно порога кавитации и одновременно периодически изменять температуру раствора около точки пересыщения. При температурах выше точки пересыщения надо воздействовать с интенсивностью выше порога кавитации, а при температуре ниже точки пересыщения соответственно воздействовать ультразвуком ниже порога кавитации.

При кристаллизации из растворов солей, обладающих обратной растворимостью, например гипса из раствора сульфата кальция, возникают определенные технологические трудности. Для интенсификации подобных процессов можно использовать комплексные воздействия. В раствор вводят насадку в виде ферромагнитных шариков диаметром 3 мм, нагреваемых в высокочастотном электромагнитном поле с частотой 20 кГц. В результате перегрева шариков относительно раствора на них кристаллизуются соли. Наложение переменного электромагнитного поля низкой частоты приводит шары в интенсивное движение (см. раздел 6.1) и сопровождается истиранием слоя и выносом кристаллов в раствор. При поддержании необходимых режимных параметров процесс можно осуществлять непрерывно.

Интенсификация процесса растворения является частью общей задачи интенсификации фазовых переходов. Поскольку акустическое воздействие интенсифицирует кристаллизацию, вполне очевидно, что следует ожидать и аналогичной интенсификации процесса растворения.

Х. С. Багдасаров [9, 13] наблюдал растворение монокристалла каменной соли в воде при комнатной температуре и частотах 22, 410 и 152

717 кГц. Скорость растворения на низких частотах была больше, чем на высоких. Для частоты 22 кГц она превышала в 7 раз скорость растворения при частоте 410 кГц. Этот факт нетрудно понять, если учесть, что на низких частотах значительную роль играет кавитация.

Теоретический анализ влияния ультразвука на процесс растворения выполнен Б. Г. Новицким [14]. К сожалению, в предложенной модели не учтено кавитационное диспергирование поверхности, дающее основной вклад.

Для оценок растворения кристаллов в кавитационном поле можно использовать рассмотренную выше модель кумулятивно-струйной эрозии при кристаллизации с соответствующим изменением знаков для потоков в уравнениях.

Подробный анализ различных аспектов растворения твердых веществ дан Г. А. Аксельрудом и А. Д. Молчановым [15]; ими рассмотрены также способы интенсификации процесса. Предложено разделить способы интенсификации по механизму воздействия на кинетику диффузионного растворения на три группы:

1) способы, основанные на развитии поверхности контакта фаз (взвешивание фазы жидкостью, механическое дробление и перемешивание);

2) способы, основанные на увеличении скорости обтекания твердых частиц жидкостью (акустические и электромагнитные колебания, силовые поля);

3) комбинированные способы.

Для обеспечения значительных скоростей растворения необходимо подвергнуть материал высокой степени измельчения и для развития максимальной поверхности контакта фаз удалить частицы одну от другой на расстояния, превышающие толщину гидродинамического пограничного слоя.

Интенсификация процесса растворения легких твердых частиц малых размеров может быть проведена комбинированным воздействием электрического и магнитного полей. В скрещенных полях на твердые частицы действуют дополнительные силы, которые могут приводить как к „облегчению“, так и к „утяжелению“ частиц. Циркуляционные потоки жидкости, возникающие в скрещенных полях, могут вызвать ускорение процесса растворения примерно в 10 раз.

Многочисленные исследования и разработки по использованию электрического разряда в жидкости для интенсификации процесса растворения твердых веществ были проведены в Львовском политехническом институте под руководством Г. А. Аксельруда [15]. В электроразрядных устройствах осуществляется комплексное воздействие на процесс: дробление, перемещение частиц, воздействие ударных волн и электромагнитного излучения в широком спектре частот.

В тех случаях, когда лимитирующей стадией является не диффузионная, а кинетическая, основные факторы — это измельчение и повышение температуры. Для интенсификации недиффузионного растворения предложено использовать радиационные методы, позволяю-

шие разрушить регулярную структуру кристаллов. Так, рентгеновские или γ -лучи, электроны с энергией до 100 кэв, с дозой 500 мрад (5 МДж/кг) приводят к выходу на поверхность из соединений CdS элементарной серы. Коэффициенты диффузии примесей эквивалентны коэффициентам тепловой диффузии при 773–873 К. Имеются сведения о том, что рентгеновские лучи интенсифицируют процесс выщелачивания бокситов [15]. Влияние γ -излучения ^{60}Co при мощности дозы 1,5 Гр/с на растворение гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) в 10^{-2} М растворе HCl при 291 К показано на рис. 7.5 [16].

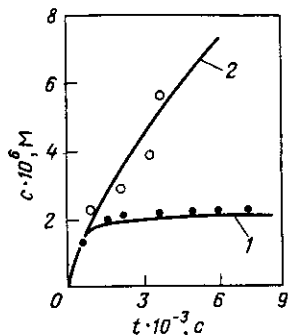


Рис. 7.5. Кинетика растворения гематита в HCl без облучения 1 и при γ -облучении 2; c — концентрация железа в растворе

7.2. ТЕПЛОВЫЕ ПРОЦЕССЫ

Тепловые процессы, протекающие как с изменением, так и без изменения агрегатного состояния (конденсация, выпаривание, нагревание, охлаждение и др.), могут быть интенсифицированы физическими воздействиями.

Применительно к теплообменным аппаратам различают две группы методов интенсификации: конструктивные и режимные [17]. Это разграничение условно, так как, используя конструктивные методы (оребрение, установку турбулизаторов и т. п.), фактически оказывают воздействие на процесс теплообмена. В то же время „режимные“ методы обязательно связаны с теми или иными конструктивными особенностями аппаратов (например, введение источника колебаний или электродов). Разграничение же можно провести по наличию дополнительного источника энергии.

Основное сопротивление теплообмену при однофазном теплоносителе сосредоточено в пограничном слое. Поэтому для интенсификации теплообмена необходимо так воздействовать на пограничный слой, чтобы он оказался возможно более тонким или полностью разрушенным.

Общий принцип интенсификации конвективного теплообмена был разработан Э. Ф. Чухановым, который указал, что наиболее выгодным режимом является турбулентный: в трубах и пограничном слое при внешнем обтекании тел. Турбулизация потока может быть достигнута как в результате увеличения скорости потока и его колебаний, так и в

результате движения теплопередающей поверхности (ее вращение и колебания).

При определенных свойствах теплоносителя на него можно воздействовать электрическими и магнитными полями, используя электро- и магнитогидродинамические течения.

Задачи тепломассообмена в звуковом поле были рассмотрены в работах В. Е. Накорякова, А. П. Бурдукова с соавторами [18], ими получены зависимости для двух предельных областей.

Для первой предельной области ($\lambda/2L > 1$ и $A/R < 1$) показано, что в газовой среде ($Pr \leq 1$) перенос осуществляется внешними вторичными потоками и влияние пульсационных составляющих на перенос мало. Наблюдается линейная зависимость коэффициентов переноса от амплитуды скорости колебаний и обратно пропорциональная зависимость от квадратного корня из частоты колебаний. При больших числах Прандтля перенос осуществляется внутренним вязким вихрем вторичных течений. Соответственно, для второй предельной области ($A/R > 1$) процесс можно считать квазистационарным.

В монографии [18] рассмотрено влияние колебательного движения среды на тепломассообмен при вынужденном движении среды. В. М. Бузник систематизировал вопросы интенсификации теплообмена, он приводит приближенные теоретические решения задачи [19]. Обобщения методов экспериментального и теоретического анализа теплообмена и гидродинамики в колеблющихся потоках выполнено Б. М. Галицейским, Ю. А. Рыжовым и Е. В. Якушем [20]. Моделирование и оптимизация тепловых процессов при их интенсификации рассмотрены И. М. Федоткиным [21].

В настоящее время известно большое число экспериментальных работ, посвященных исследованию теплообмена при акустическом воздействии. Мартинелли и Болтер, исследуя вертикальные колебания цилиндра диаметра 18,5 и длиной 635 мм с частотой 40 Гц в воде при перепадах температуры от 4,5 до 25°C показали, что существенное влияние на теплообмен наблюдается со значений колебательного критерия Рейнольдса, равного $Re_a = 7 \cdot 10^3$. При $Re_a = 1 \cdot 10^4$ теплоотдача возрастает в четыре раза.

Лемлих изучал влияние колебаний нагретых проволочек в воздухе на теплоотдачу при различных направлениях колебаний — горизонтальных и вертикальных. Им выдвинута гипотеза „растянутой пленки“, согласно которой пограничный слой не перемещается вместе с колеблющейся проволочкой, а остается неподвижным в пределах ее амплитуды колебаний, что приводит к увеличению эффективной поверхности теплообмена.

В опытах Сканлана исследовано влияние колебаний в диапазоне частот 0–600 Гц при амплитудах от 0,025 до 0,1 мм на теплообмен при вынужденной конвекции в воде от пластины. При числах Рейнольдса от 360 до 2170 столб жидкости над пластиной составлял от 0,244 до 0,427 м. Кривые теплоотдачи имели падающие участки и экстремумы, объясняемые проявлением кавитации. Из этих опытов следует, что

кавитационные пороги ограничивают возможность интенсификации теплообмена в жидкостях акустическими методами.

Р. Фанд и И. Кэй, а также К. Порди, Т. Джексон и С. Гордон в исследованиях по теплоотдаче колеблющихся цилиндров в воздухе и теплоотдаче к стенкам трубы при резонансных акустических колебаниях отмечают наличие критической интенсивности колебаний.

Вестервельт, исходя из предположения о том, что акустические течения, интенсифицирующие теплообменные процессы, возникают при амплитуде колебательного смещения, равной толщине акустического пограничного слоя, получил значение для критического уровня интенсивности колебаний в воздухе, дБ:

$$k_{кр} = 136 + 10 \lg f,$$

где f — частота колебаний, кГц.

Это уравнение получено для условий свободной конвекции. В работе [22] предложено модифицированное уравнение, описывающее оба случая, дБ:

$$k_{кр} = 175,2 + 10 \lg(M + f/8320), \quad (7.21)$$

где M — число Маха для потока.

Уравнение (7.21) удовлетворительно описывает экспериментальные результаты до чисел Маха $M = 0,05$. Однако авторы работы [18] считают, что выделение пороговой интенсивности колебаний в 130–135 дБ не имеет физического смысла.

Максимальное влияние колебаний потока на конвективный теплообмен в каналах наблюдается на резонансных частотах [20]. Теплоотдача вблизи пучности скорости стоячей волны максимальна, а вблизи узла — минимальна. Распределение температуры стенки по длине канала имеет форму стоячей волны. Появление гармоник в сигнале приводит к падению коэффициента теплоотдачи, так как для этих составляющих система выходит из резонанса.

В работах А. М. Кутепова, В. М. Шептуна с соавторами [23] установлено, что внешнее акустическое поле вызывает в условиях теплообмена в трубе в пристенном слое колебания, которые имеют дискретный резонансный ряд частот, зависящий от числа Рейнольдса для потока, изменяющегося в пределах от 10^4 до 10^5 . Условием интенсификации процесса теплообмена является равенство частоты внешнего акустического воздействия частоте дискретных составляющих собственных колебаний в пристенном слое, имеющих максимальную амплитуду при данном числе Рейнольдса. Для выбора этих резонансных частот авторы предлагают использовать полученную обработкой экспериментальных результатов критериальную зависимость, связывающую числа Струхала и Рейнольдса:

$$St = 0,1 Re^{0,5}.$$

Предложено также критериальное уравнение для определения числа Нуссельта.

Рассмотрим интенсификацию теплообмена при фазовых превращениях теплоносителя в процессах кипения и конденсации. Основными возможными путями в этом случае являются следующие: воздействие на кипящую жидкость или конденсирующийся теплоноситель и на теплопередающую поверхность.

Из опытов многих исследователей известно, что акустическое воздействие на слегка перегретую жидкость вызывает энергичное образование пузырей, причем наиболее эффективны волны низких частот. В работах [19, 24] проведен теоретический анализ влияния ультразвука на процесс образования пузырьков. По мнению Е. И. Нессиса [24], действие звуковой волны на парогазовый пузырек в перегретой жидкости сводится к его „раскачке” и „перебросу” через потенциальный барьер, разделяющий критический и докритический зародыши.

В. В. Чеканов экспериментально показал, что звук, создаваемый кипящей жидкостью, в свою очередь инициирует процесс кипения.

В работе Коффина и Фунта [25] исследовано влияние ультразвуковых волн частотой 25 кГц на фракционную перегонку смеси бензола с четыреххлористым углеродом. Авторы полагали, что ультразвук будет способствовать более быстрому достижению равновесия в процессах парообразования и конденсации, что и приводит к ускорению разделения смеси. Опыты проводили в стеклянных трубках диаметром 18 см и длиной от 15 до 45 см. Мощность излучателя составляла 200 Вт. Трубки с раствором располагали вертикально и горизонтально, в последнем случае на поверхности жидкости наблюдалась картина стоячих волн, аналогичная расположению пылевых зигзер в трубке Кундта. Концентрацию четыреххлористого углерода измеряли рефрактометрическим методом. Обнаруженное увеличение концентрации под действием ультразвука составило 3,3%.

Характер кипения жидкости и рост пузырьков существенно изменяется в электрическом поле [24, 26–28]. Исследование теплопередачи при насыщенном кипении в электрическом поле частотой 50 Гц изолирующих (бензол, гексан, жидкий азот) и полярных (этиловый и метиловый спирты, деминерализованная вода и др.) жидкостей выявило увеличение коэффициентов теплоотдачи во всех режимах кипения, причем это увеличение было тем больше, чем больше электропроводность жидкости.

Причиной увеличения теплоотдачи в электрическом поле авторы считают электроконвекцию.

Механизм влияния электрических полей на теплоотдачу до конца не выяснен, так как при наложении поля возникают разнообразные процессы: поляризация, ионизация, перенос массы и другие, которые также зависят от свойств среды, параметров электрического поля, характера скоростного и температурного полей.

Под действием электрического поля происходит усиление конвективного движения теплоносителя, что обусловлено электрострикционной и электрокондуктивной силами.

Первые эксперименты по интенсификации теплообмена под действием электрического поля были выполнены Сентлебенем, его соавторами и Бонвиттом [19]. Исследована электроконвекция в зависимости от природы газа, давления, температуры и ее перепада при различной напряженности поля. Математическая обработка экспериментальных данных позволила получить критериальное уравнение конвективного теплообмена в электрическом поле:

$$Nu_3 = 3,4 \cdot 10^{-3} Gr \cdot Pr \cdot Se(1 + 8 \cdot 10^{-5} Se).$$

В этом уравнении электрическое поле учитывается введением специального критерия Сентлебена:

$$Se = N_L E^2 (\alpha + 2\rho_0^2 / 3kT) 4\mu r g,$$

где Nu_3 — критерий Нуссельта в условиях теплообмена в электрическом поле; Gr и Pr — критерии Грасгофа и Прандтля; N_L — число Лошмита; k — постоянная Больцмана; μ — молекулярная масса; r — радиус теплоотдающего провода; α и ρ_0 — поляризуемость и дипольный момент молекул.

Усовершенствование теоретических исследований в этом направлении было продолжено в работах Кронига и Шварца, В. П. Могулевича, А. М. Ерошенко и Ю. Н. Петрова, Г. А. Остроумова [19, 26]. Эйредж экспериментально изучал теплоотдачу от тонкой платиновой проволоки к различным газам в неоднородном электрическом поле напряженностью $(11,94 - 7,671) \cdot 10^4$ В/см. Тщательное экспериментальное и теоретическое исследование влияния электрического поля на теплообмен провели Н. Ф. Бабой, М. К. Болога и К. И. Семенов [27].

Использование электрического поля в процессах кипения и испарения приводит к увеличению критических тепловых потоков, изменению характеристик аппаратов. В кипящей жидкости действуют те же силы, что и в некипящей: поляризационные, электрострикционные и электрокондуктивные и, возможно, еще изменяется поверхностная энергия на границе парового пузырька с жидкостью. Электрическое поле способствует ликвидации паровой пленки, что приводит к повышению критической тепловой нагрузки [26]. По поводу факторов, на которые влияет электрическое поле, мнения исследователей расходятся. Бонжур, Вердье и Вайав считают, что происходит численное уменьшение пузырьков с одновременным увеличением их объемов, тогда как Маркелс и Даффи, а также Бабой и Болога с соавторами полагают, что электрическое поле подавляет рост объема пузырьков и уменьшает число активных центров парообразования.

Влияние электрического поля на конденсацию исследовано значительно меньше [19]; А. К. Жебровский показал, что скорость конденсации водяного пара в электрическом поле возрастает в 3–6 раз. Велкофф и Миллер, исследуя конденсацию фреона-13 на вертикальной пластине, отметили увеличение температуры конденсации в 2–3 раза при использовании экранирующих электродов при напряженности поля 5–6 кВ/мм. Чу отметил увеличение теплообмена в 2,2 раза в коаксиальной системе электродов при напряженности 3,6 кВ/мм. В. М. Бузник и Б. М. Замкевич исследовали конденсацию фреона-11 в электрическом поле. Ими установлено возникновение неоднородности

в пленке конденсата, уменьшение сил поверхностного натяжения в ней и ее утончение.

В связи с использованием электрических полей (или других воздействий) для целей интенсификации возникает вопрос об их экономической эффективности, которая во многом зависит от энергетической эффективности. Обычно используют понятие „эффективность поля“, подразумевая под ним отношение коэффициентов теплоотдачи с наложением поля α_E и без него α_0 или, что то же самое, отношение тепловых потоков с полем Q_E и без поля Q_0 , т. е. эффективность поля, %:

$$\epsilon = \alpha_E / \alpha_0 \cdot 100 = Q_E / Q_0 \cdot 100.$$

Этот коэффициент в зависимости от вида теплообмена, природы среды, типа поля и его характеристик принимает значение от 50 до 1600%.

В работе [19] предложено применять коэффициент усиления — отношение приращения количества тепла, передаваемого среде, к расходу электроэнергии, затрачиваемой на создание поля.

Выработка общих критериев, как и вскрытие доминирующих механизмов влияния поля и определения оптимальных характеристик с учетом тепло- и электрофизических характеристик среды и поставленной задачи, а также изучение масштабных переходов представляются актуальными для дальнейших исследований.

Исследовано влияние высокочастотного электромагнитного поля на кипение; показано, что коэффициент теплоотдачи для бензола и этилового спирта в этом случае возрастает более чем в 2 раза. Предполагается, что это связано с увеличением центров парообразования [19]. Влияние магнитных полей на кипение исследовано в ряде работ [24].

Фактором, облегчающим кипение, может служить также ионизирующее излучение. Экспериментами показано, что образование зародышей происходит под воздействием быстрых нейтронов и заряженных частиц.

Таким образом, различные физические воздействия позволяют увеличить как интенсивность теплообмена при кипении, так и значение критической тепловой нагрузки. Однако сложность процесса такова, что до сих пор отсутствуют удовлетворительные теоретические его описания.

Г. А. Кардашевым, А. Л. Шаталовым и А. В. Салосиным [29] исследованы частичная дистилляция смеси метанол–вода и перегонка азеотропной смеси вода–пропанол-2 под воздействием ультразвуковых колебаний с частотами 20 кГц и 1 МГц (интенсивностями 2 и 20 Вт/см² соответственно) при энергоподводе от электромагнитного поля СВЧ (2375 МГц) и инфракрасном излучении с длинами волн от 15 до 25 мкм.

Результаты экспериментов показывают, что в пределах погрешностей измерений при использованных плотностях энергии и диапазонах частот частичная дистилляция интенсифицируется, что обусловлено ускорением тепломассообменных процессов, но азеотропная смесь не

разделяется ни под воздействием ультразвука, ни сверхвысокочастотного электромагнитного поля, ни инфракрасного излучения. Эти результаты опровергают мнение авторов работы [30], что электромагнитное поле сверхвысоких частот способно избирательно удалить из раствора индивидуальные молекулы воды. В последние годы появились работы, в которых рассматривается влияние лазерного излучения на межфазную границу жидкость – газ [31].

7.3. СУШКА

Процессы сушки влажных материалов являются одними из наиболее энергоемких в химической технологии. От процесса сушки во многом зависит качество продуктов. Поэтому интенсификация процесса, способствующая экономии энергии, повышению качества продукта и созданию условий для более гибкого управления процессом, остается актуальной на протяжении десятков лет.

Решающую роль в технологии сушки играет форма связи влаги с материалом [32] и его дисперсность [33], они же определяют во многом возможные методы интенсификации процесса. Изменение влагосодержания и температуры тела зависит от взаимосвязанного механизма переноса влаги и тепла внутри влажного материала и массотеплообмена поверхности тела с окружающей средой.

Элементарными актами сушки являются парообразование, перемещение влаги внутри материала к поверхности и в окружающую среду. Сочетания этих механизмов и определяет характер сушки. Основные положения интенсификации сушки влажных материалов были разработаны в трудах А. В. Лыкова и его школы [32].

Перенос влаги происходит под действием перепада влагосодержания (изотермическая диффузия), перепада температуры ∇T (термодиффузия), перепада общего давления ∇P (фильтрация пара), перепада напряженности электрического поля ∇E (электродиффузия) и магнитного поля ∇B (магнитодиффузия). Эти перепады создают термодинамические силы, обуславливающие потоки вещества. Общий поток влаги внутри материала равен:

$$j = -a_m \rho_0 \nabla u - a_m^T \rho_0 \nabla T - k_p \nabla P - a_m^3 (\nabla E) \mathcal{L}_3 - a_m^M (\nabla B) \mathcal{L}_M - a_m^3 \rho \tilde{E} - a_m^M \rho_0 \tilde{B}, \quad (7.22)$$

где a_m – коэффициент диффузии влаги; a_m^T – коэффициент термодиффузии; ρ_0 – плотность сухого скелета тела; k_p – коэффициент фильтрационного переноса; a_m^3 и a_m^M – коэффициенты электро- и магнитодиффузии соответственно; \mathcal{L}_3 и \mathcal{L}_M – коэффициенты электрической и магнитной поляризации соответственно; \tilde{E} и \tilde{B} – напряженность и индукция переменного поля, электрического и магнитного соответственно; черта над \tilde{B} означает некоторое усреднение и снижение ранга тензора [32].

В уравнении (7.22) не учитывается перенос жидкости под воздействием силы поля тяжести или градиента гидростатического давления (фильтрация жидкости через пористые среды), а также под воздействием сил инерции: центробежных, вибрационных и т. п.

Последняя группа слагаемых в уравнении (7.22) учитывает пространственные неоднородности электрических и магнитных полей и отклонения от равновесных переменных полей, тепловой эффект же учитывается включением соответствующего источника тепла (4.12) в баланс энергии в полных уравнениях тепло-массопереноса, что и приводит к появлению дополнительных градиентов температуры и давления. Перемещение влаги с поверхности материала в окружающую среду происходит через пограничный слой.

Методы интенсификации сушки в зависимости от характера воздействия на механизмы процесса можно условно разделить на четыре группы: интенсифицирующие фазовый переход, внутренний массоперенос, внешний тепло-массообмен и комбинированные.

Влияние на фазовый переход могут оказать внутренние источники тепла, создаваемые инфракрасными лучами (радиационная сушка) и электромагнитными колебаниями (ТВЧ- и СВЧ-сушка), а также ультразвук (акустическая сушка) и вакуумирование (сублимационная сушка).

Внешний тепло-массообмен интенсифицируется вибрационными и акустическими методами, электрическими полями. Особенно эффективно сочетание этих воздействий с псевдооживлением слоя дисперсного материала. Внутренний массоперенос интенсифицируется акустическими и электрическими полями, центробежными силами и опосредовано всеми перечисленными выше методами.

Наложение низкочастотных колебаний (20–35 Гц) на слой дисперсного материала приводит к виброоживлению и интенсификации тепло-массообмена частиц между собой и газом. В настоящее время разработаны различные вибросушилки [34, 35].

С увеличением дисперсности материала целесообразно увеличить частоту колебаний и перейти от вибрационных методов к акустическим. В начале 50-х годов в патенте фирмы „Сименс–Шуккерт“ сообщалось о влиянии ультразвука на удаление влаги из пористых материалов (из бумаги, ткани). Первые опыты по акустической сушке материалов были поставлены Грегушем в 1955 г.; с помощью динамической сирены на частоте 25 кГц им было достигнуто ускорение сушки хлопка-сырца почти в 10 раз. Затем ряд статей Буше привлек внимание исследователей к акустической сушке. Систематические исследования были проведены в Советском Союзе, Японии и США. Фирма „Маркосоник“ (США) выпустила ряд акустических сушилок для сушки термочувствительных материалов. Разработанный Ю. Я. Борисовым в Акустическом институте АН СССР газоструйный стержневой излучатель (ГСИ) был использован в ряде сушилок [36]. В НИИХиммаше и МИХМе были разработаны акустические сушилки с кипящим слоем дисперсного материала.

Обстоятельное исследование акустической сушки проведено Ю. Я. Борисовым и Н. М. Гынкиной [36]. Тепло-массообмен в звуковом поле рассмотрен в монографии В. Е. Накорякова и его соавторов [18].

Мнения исследователей относительно механизма акустической сушки расходятся. В работе [18] показано, что основное влияние на

процесс оказывают акустические потоки. Солоф же считал, что за ускорение сушки ответственна колебательная составляющая скорости воздушного потока вблизи поверхности материалов. Буше предполагал, что звуковое поле влияет в первом периоде сушки на гидродинамику испарения и на фазовый переход на стадии разрежения в соответствии с законом Дальтона. Грегуш указал на следующие факторы, влияющие, по его мнению, на сушку: уменьшение вязкости жидкости под воздействием ультразвука, перемещение парогазовых пузырьков внутри материала в звуковом поле и, наконец, влияние радиационного давления.

Подробное обсуждение этих и других возможных механизмов дано в работе [36]. При высокой влажности материалов (200–500%) проявляется действие акустических потоков, приводящее к распылению жидкости, особенно в пучностях скорости стоячей волны. При влажности 10–70% в первом периоде акустические потоки сильно уточняют пограничный слой, а на второй стадии увеличивают диффузию влаги в результате нагрева. Процесс акустической сушки дисперсных материалов в первый период интенсифицируется, начиная с некоторого порогового давления, которое для сферических частиц диаметром меньше длины волны пропорционально квадратному корню из их диаметра. Поэтому наиболее перспективна акустическая сушка мелкодисперсных материалов.

Р. Д. Морс установил, что звуковые колебания с частотой от 50 до 500 Гц и интенсивностью выше 111 дБ обеспечивают устойчивое псевдооживление порошков с частицами размером от 2 до 1000 мкм и плотностью от 1200 до 2700 кг/м³.

Рассмотрим в качестве примера процесс сушки дисперсных материалов в псевдооживленном слое при акустическом воздействии, основываясь на исследованиях, которые были проведены в МИХМЕ Ю. Б. Юрченко и др. [37].

В теоретическом описании слоя принята квазистатическая модель Козени–Кармана из продольных цилиндрических каналов, в которых распространяется звук. В качестве условия квазистатичности слоя взято требование, согласно которому время распространения звука $\Delta t_{зв}$ по каналу или по высоте слоя h должно быть меньше времени $\Delta t_{п}$ перемещения частиц на расстояние, равное диаметру эквивалентного канала d_3 , т. е. должно выполняться неравенство

$$\Delta t_{п} / \Delta t_{зв} \gg 1. \quad (7.23)$$

При этом условии распространение упругих волн по каналам будет аналогичным распространению их в пористой среде. Неравенство можно представить через скорость звука $v_{зв}$ внутри канала и среднюю скорость движения частиц $v_{ч}$ в виде

$$v_{зв} d_3 / v_{ч} h \gg 1. \quad (7.24)$$

Полученную безразмерную величину можно назвать критерием акустической стационарности псевдооживленного слоя:

$$K_{а.с} = v_{зв} d_3 / v_{ч} h. \quad (7.25)$$

Для силикагеля фракции $d_3 = 0,22$ мм $K_{а.с} \approx 5$, для продукта САМ (сополимер стирола с α -метилстиролом) фракции $d_3 = 0,12$ мм $K_{а.с} \approx 12$.

При низких частотах распространение звука соответствует закону Пуайзеля, а при

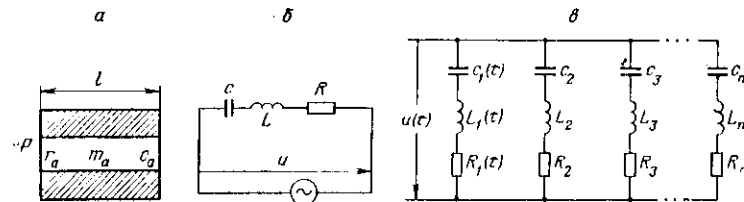


Рис. 7.6. Электрическое моделирование псевдооживленного слоя:

а — акустическая модель канала; б — электрическая модель канала; в — модель слоя

высоких частотах характер потока существенно изменяется и выполняется закон Гельмгольца.

Так как процесс испарения жидкости зависит от скорости газа относительно стенок канала, для расчета процесса сушки необходимо знать колебательную скорость воздуха. Для этого воспользуемся методом электрических аналогий.

В рассматриваемой канальной модели слоя (рис. 7.6, а) при нормальном падении плоской волны вход в канал соответствует акустическому сопротивлению R_a , воздух внутри каналов — акустической массе M_a , и в то же время упругость воздуха обуславливает акустическую гибкость C_a . Поэтому электрическим аналогом одиночного канала является последовательный электрический контур (рис. 7.6, б). Рассчитав силу тока в этом контуре при известных характеристиках контура и источника, возбуждающего синусоидальные колебания, по аналогии определяют значение объемной колебательной скорости воздуха в канале. Соответственно, максимальную колебательную скорость воздуха $v_{м.к}$ выразим через измеренный перепад звукового давления ΔP_m и полное сопротивление Z_a канала формулой

$$v_{м.к} = \Delta P_m / Z_a.$$

Однако процессы сушки будут определяться не максимальным значением скорости $v_{м.к}$, а ее средним (эффективным) значением $v_{эф.к}$. Если допустить, что воздействие и колебательная скорость подчиняются закону гармонических колебаний с частотой f , то можно записать

$$v_{эф.к} = \frac{2}{T} \int_0^{T/2} v_{м.к} \sin 2\pi f t dt,$$

т. е.

$$v_{эф.к} = (2/\pi) v_{м.к}.$$

В отличие от общепринятого среднеквадратичного усреднения это выражение выбрано потому, что кинетику процесса определяет не квадрат скорости (энергия), а первая степень скорости (импульс).

Комплексное акустическое сопротивление одиночного канала равно:

$$Z_a = i(2v\rho^2\omega)^{0,5} / r_k + j((4\rho\omega l)/3 + i(2v\rho^2\omega)^{0,5} / \Gamma_k), \quad (7.26)$$

где l — длина канала; r_k — радиус канала; v — коэффициент кинематической вязкости воздуха; ρ — плотность воздуха; ω — круговая частота, $\omega = 2\pi f$; j — мнимая единица.

Из выражения (7.26) следует, что акустическое сопротивление с ростом частоты увеличивается и эффективная колебательная скорость при той же мощности падает. При малых частотах, когда частицы слоя увлекаются в колебательное движение потока, скорость воздуха относительно них приближается к средней скорости фильтрации, т. е. эффективная скорость также убывает.

Гидродинамическое сопротивление по аналогии с электрическим сопротивлением равно:

$$Z_r = 8\nu\rho l/r_k^2, \quad (7.27)$$

где r_k — радиус канала.

Сравнивая (7.26) и (7.27), можно определить степень соответствия одного выражения другому, а следовательно, и преимущество распространения акустических колебаний или гидродинамического потока. Например, для каналов радиусом 10^{-2} см акустическое сопротивление на порядок меньше гидродинамического. Так как в реальном слое размеры каналов подчиняются статистическому закону распределения, локальные полные сопротивления и локальные скорости будут статистически отличаться от расчетных средних величин.

В узких каналах преимущественное действие на теплообмен должны оказывать колебания. В случае квазистатической модели интенсивность испарения I можно представить в виде формулы

$$I = k_1(1 + k_2\sqrt{Re}), \quad (7.28)$$

где k_1 и k_2 — коэффициенты, зависящие от размеров частиц, коэффициента диффузии, перепада концентраций пара и других физических характеристик частиц и слоя; Re — число Рейнольдса.

Значения коэффициентов k_1 и k_2 следующие: для силикагеля $k_1 = 5,72 \cdot 10^7$ и $k_2 = 0,23$ г/(см²·с), а для продукта САМ $k_1 = 1,1 \cdot 10^3$ и $k_2 = 0,23$ г/(см²·с).

Выражение (7.28) напоминает известную формулу Фреслинга, описывающую процесс испарения капель в потоке.

Для расчета число Рейнольдса Re можно выразить через скорость фильтрации по каналам модели (гидродинамический Re_p) или через эффективную колебательную скорость при пульсациях (акустический Re_a), т. е.

$$Re_a = 2r_k v_{эф.к}/\nu. \quad (7.29)$$

Используя формулы (7.26)–(7.29), получим выражение для интенсивности сушки в псевдооживленном слое I_r и с наложением акустических пульсаций теплоносителя I_a в следующем виде:

$$I_r = k_1[1 + k_2(r_k^2 \Delta P / 4\nu^2 \rho l)^{0,5}];$$

$$I_a = k_1[1 + k_2(\pi r_k \Delta P_m / \nu)^{0,5} (2l^2 \nu \rho \omega / r_k^2 + 16\rho^2 \omega^2 l^2 / 9 + 2l^2 \nu \rho \omega / r_k^2)^{-0,25}].$$

Расчетом найдено, что в результате наложения звукового давления (до 130 дБ) интенсивность испарения по этой модели должна возрастать в среднем на 35%, что удовлетворительно согласуется с результатами эксперимента (рис. 7.7).

Наложение электрического поля позволяет управлять движением дисперсных частиц при сушке. Частицы из проводящих материалов заряжают контактным методом на центробежных распылительных дисках, а диэлектрические — в коронном разряде. При прямом движении частиц можно затормозить относительно корпуса аппарата, увеличив тем самым скорость по отношению к потоку теплоносителя.

Представляет интерес способ интенсификации процесса сушки потоком воздуха [38]. Ионизатор состоит из коронирующего устройства с напряженностью поля 4,1–5,4 кВ/см и размещается отдельно от сушильной камеры. Между корпусом камеры и материалом также создается электрическое поле. Поток ионизированного воздуха через материал приводит к интенсивному испарению влаги, причем скорость сушки возрастает на 77–160% при расходе энергии 0,53–1,11 кВт·ч/кг влаги.

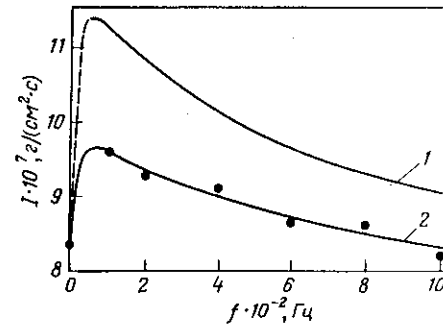


Рис. 7.7 Зависимость интенсивности сушки силикагеля от частоты звука: 1 — теоретическая кривая; 2 — опытная

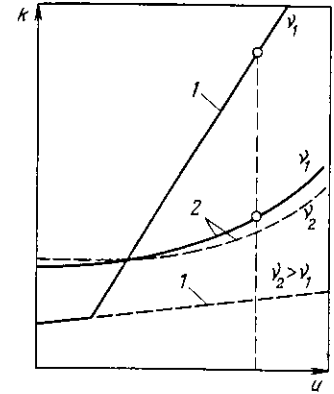


Рис. 7.8. Влияние частоты электромагнитного поля на коэффициент потерь для материала (1) с преобладающей капиллярной формой связи влаги и для материала (2) с основной формой связи — адсорбционной

Влажные материалы, активно поглощая энергию переменного электромагнитного поля, нагреваются. Различают сушку в полях высокой частоты (ТВЧ-сушка) и сверхвысокой частоты (СВЧ-сушка). Обобщение и развитие вопросов высокочастотного нагрева диэлектриков и полупроводников проведено А. В. Нетушилом и др. [39]. Детальное исследование сушки влажных материалов принадлежит Г. А. Максимуму. Разработка промышленных установок ТВЧ проведена во Всесоюзном научно-исследовательском институте токов высокой частоты им. В. П. Вологодина.

Система дифференциальных уравнений тепло- и влагопереноса при электромагнитной сушке по А. В. Лыкову [32] имеет вид:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \nabla^2 t + \frac{\varepsilon M}{c} \frac{\partial u}{\partial \tau} + \frac{Q_V}{c \rho_0}, \quad (7.30)$$

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = a_{mr} \nabla^2 u + a_{mr} \delta_{\tau} \nabla^2 t + \varepsilon \frac{\partial u}{\partial \tau}, \quad (7.31)$$

$$\frac{\partial P}{\partial \tau} = a_p \nabla^2 P + \frac{\varepsilon}{c_b} \frac{\partial u}{\partial \tau}, \quad (7.32)$$

где a — коэффициент температуропроводности; u — влагосодержание тела; P — давление парогазовой смеси; a_p — коэффициент бародиффузии; t — температура; c_b — емкость тела по отношению к влажному воздуху; c — удельная теплоемкость тела; ρ — плотность влажного воздуха в порах и капиллярах тела; ρ_0 — плотность сухого тела; Q_V — источник тепла, определяемый формулой (4.12); ε — критерий (коэффициент) фазового превращения жидкости в пар; r — удельная теплота фазового превращения; δ_{τ} — относительный коэффициент термодиффузии; a_{mr} — коэффициент диффузии влаги; τ — время.

Действие мощного внутреннего источника тепла приводит к тому, что скорость испарения во много раз превышает скорость переноса пара внутри тела. В результате этого возникает градиент общего давления, являющийся основной движущей силой переноса пара внутри тела. Поскольку температура внутренних слоев больше наружных, поток влаги вследствие термодиффузии направлен к поверхности тела, в отличие от других способов сушки, когда нагрев осуществляется через поверхность. Распределение же влагосодержания имеет обратный характер (в поверхностных слоях больше, чем во внутренних) и создает аномальный (обратный) диффузионный поток влаги, вызванный градиентом концентрации.

Комбинированная конвективно-высокочастотная сушка позволяет изменить градиент температуры в результате нагрева поверхности и добиться равномерного распределения влаги. Поэтому расход электроэнергии снижается в 2 раза по сравнению с расходом при ТВЧ-сушке.

Кинетика ТВЧ-сушки определяется электротеплофизическими характеристиками тела и режимными параметрами. Мощность внутреннего источника тепла зависит от напряженности поля, частоты и коэффициента (фактора) диэлектрических потерь, последний же зависит от частоты и влагосодержания [32]. Влияние частоты на коэффициент $k = \epsilon \operatorname{tg} \delta$ (где δ – угол потерь; ϵ – диэлектрическая проницаемость) показано на рис. 7.8. В области низких частот ν_1 большее количество тепла выделяется в материалах, содержащих капиллярную влагу (линии 1), чем в материале 2 с адсорбционно связанной влагой. При большей частоте $\nu_2 > \nu_1$ наблюдается обратная закономерность. Указанные особенности приводят к технологическим возможностям локального избирательного нагрева материалов.

Возможности увеличения интенсивности внутреннего тепловыделения при ТВЧ-сушке ограничены пробивной напряженностью воздуха в сушильной камере. Дальнейшая интенсификация, как это видно из формулы (4.12) и частотной зависимости фактора диэлектрических потерь, заключается в значительном увеличении частоты, т. е. при переходе к СВЧ-сушке.

Возможность нагрева микроволнами на частоте 2450 МГц с использованием магнетронов было теоретически показано еще в работе Кейтли. В работе Г. Пюшнера [40] рассмотрены различные варианты СВЧ-установок. Технике сверхвысокочастотного нагрева пищевых продуктов посвящена монография И. А. Рогова, С. В. Некрутмана и Г. В. Лысова [41], вопросы конструирования СВЧ-нагревательных установок (камер и источников СВЧ-энергии) излагаются в работе Ю. С. Архангельского и И. И. Девяткина [42].

Использование СВЧ-нагрева позволяет существенно ускорить процесс сушки и сохранить все преимущества ТВЧ-нагрева: избирательность, равномерность и отсутствие контактов с теплоносителем („сверхчистый нагрев“).

Избирательность нагрева основана на зависимости мощности тепловых потерь от частоты [формула (4.12)]. Поскольку коэффициент потерь различен для разных веществ, в электромагнитном поле с

определенной частотой энергия преимущественно выделяется в компоненте с большим коэффициентом потерь, например во влажных диэлектриках – в воде, так как вода имеет максимум поглощения в области СВЧ. Аналогичная избирательность нагрева будет наблюдаться и в том случае, если гетерогенная система содержит другие вещества с дипольной поляризацией, например спирты. Таким образом, энергия, необходимая для удаления влаги, передается ей непосредственно, минуя стадию теплопроводности, что с учетом малых коэффициентов теплопроводности приводит к значительному сокращению времени сушки. Больше того, малая теплопроводность каркаса в рассматриваемом способе сушки играет вместо отрицательной роли положительную: он изолирует влагу от потерь тепла в окружающее пространство.

При традиционных методах сушки подвод тепла осуществляется через поверхность, что автоматически создает градиент температуры и, следовательно, неравномерность нагрева, и тем большую, чем интенсивнее энергопровод. Нагрев в поле СВЧ происходит по всему объему материала, и неравномерность может возникнуть при неоднородном поле, неравномерном распределении поглощающего агента и при охлаждении поверхности. Принципиально все эти затруднения устраняются.

Наконец, необходимо отметить, что наряду с ТВЧ и традиционной сушкой сушка в электромагнитном поле СВЧ позволяет полностью изолировать материал от контакта с теплоносителем. Для этих целей энергия СВЧ передается в камеру через материалы, „прозрачные” в этом диапазоне (стекло, фторопласт и т. п.). Указанная особенность позволяет считать метод СВЧ-нагрева перспективным, а возможно, и единственно приемлемым в тех случаях, когда необходимо обеспечить полную технологическую чистоту обрабатываемого продукта (производство сверхчистых веществ, микробиологические процессы и т. п.), экологическую чистоту, предотвращение попадания продукта в окружающую атмосферу (атомная промышленность) или уноса ценных продуктов.

Установки СВЧ-нагрева можно классифицировать по способу передачи энергии: с бегущей волной, стоячей волной и электромагнитным лучом в свободном пространстве.

При нагреве бегущей волной материал помещается в коаксиальную систему или волновод. Если толщина материала меньше глубины проникновения электромагнитных волн, то часть энергии пройдет через него и приведет к потерям в конечной нагрузке. Поэтому недостатком таких установок может быть их малый к. п. д., а достоинством – равномерность нагрева.

Нагрев стоячими волнами осуществляется в объемных резонаторах. Поскольку распределение поля имеет характерные узлы и пучности, это приводит к неравномерности нагрева. Для устранения неравномерности материал перемещают в поле или „перемешивают” поле, используя специальные устройства, а также многомодовые системы. Режим работы таких устройств без материала недопустим.

Нагрев материала свободным электромагнитным лучом целесообразен для протяженных или труднодоступных объектов.

В качестве примера рассмотрим сушку материалов в СВЧ-поле.

Влажный материал, помещенный в поле СВЧ, представляет собой гетерогенную систему с различными электрофизическими характеристиками i -й фазы (ϵ_i' , ϵ_i'' или ϵ_i' , $\text{tg} \delta$). Чтобы определить тепловыделение в такой системе, можно пренебречь поглощением электромагнитной энергии в паре по сравнению с поглощением в жидкой и твердой фазах, т. е. в электродинамической части рассматривать задачу как двухфазную.

Рассмотрим некоторый элементарный объем V n -компонентного диэлектрика, помещенного в электромагнитное поле с действующим значением напряженности электрической составляющей E и круговой частотой ω . Пусть характерный геометрический размер выделенного объема меньше длины волны в материале, т. е. $V^{1/3} < \lambda$. Как правило, высушиваемые тела немагнитны и, следовательно, можно считать, что компоненты имеют одну и ту же магнитную проницаемость $\mu \approx 1$, а значит магнитными потерями можно пренебречь. Если же материал имеет заметные магнитные потери, то, разумеется, их надо учитывать.

Полагаем, что общее количество электромагнитной энергии, поглощаемой в рассматриваемом элементарном объеме, например отдельной грануле, можно найти по формуле (4.12), в которой под фактором диэлектрических потерь ϵ'' следует понимать его эффективное значение для гетерогенной системы.

Пренебрегая изменением напряженности поля на расстоянии, сравнимом с размером объема, и возможными нелинейными эффектами (изменение свойств при поглощении и т. п.), можно предположить, что поглощение в соседних гранулах происходит независимо. Тогда тепловые эффекты за такое время Δt отдельных компонентов будут аддитивны:

$$Q = \sum_{i=1}^n Q_i = \epsilon_0 \omega E^2 \Delta t \sum_{i=1}^n (V_i \epsilon_i''), \quad (7.33)$$

где V_i — объем i -го компонента в полном объеме системы.

Сравнивая формулы (4.9) и (7.33), получаем выражение для фактора диэлектрических потерь системы:

$$\epsilon_c'' = \sum_{i=1}^n (k_i \epsilon_i''), \quad (7.34)$$

где $k_i = V_i/V$ — объемная доля i -го компонента; V — полный объем системы.

Таким образом, в рассматриваемом приближении относительное расположение компонентов в объеме не имеет значения, а важна лишь их относительная доля. Этот результат хорошо подтверждается экспериментами при влагосодержании до 20%, а при влагосодержании до 45% изменение взаимного расположения компонент дает изменение теплового эффекта до 15%.

В работе [43] показано, что изменение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь пленочной воды с утончением пленки свидетельствует о вырождении дипольной ориентационной поляризуемости молекул воды в пленке, обусловленном действием полей поверхностных молекул сорбента. Поэтому уменьшается вклад пленочной воды в диэлектрические свойства обрабатываемого материала по мере утончения пленки. Если принять, что фактор потерь связанной жидкости зависит от толщины пленки h по некоторому закону $\epsilon_2'' = \epsilon_2''(h) = f(h)$, то формулу (7.34) можно записать в виде:

$$\epsilon_c'' = \rho_2 u (\rho_1 - S h_0/V) \epsilon_1'' + (S/V) \int_0^{h_0} \epsilon_2'' dh + (1 - \Pi) \epsilon_3'', \quad (7.35)$$

где h_0 — толщина пленки, начиная с которой свойства связанной жидкости переходят в свойства свободной объемной жидкости, м; S — внешняя поверхность пористого тела, покрытая сорбентом, м²; u — влагосодержание сорбента, кг/кг; ρ_2, ρ_1 — плотности соответ-

ственно сорбента и сорбата, кг/м³; $\epsilon_1'', \epsilon_2'', \epsilon_3''$ — факторы потерь соответственно свободной жидкости, связанной жидкости и сорбента; Π — межзерновая пористость.

Диэлектрические характеристики пленочной влаги, измеренные в работе [43], свидетельствуют о том, что в пленках толщиной менее 6000 молекулярных слоев фактор потерь падает при уменьшении h . Если толщина пленки равна 6000 молекулярных слоев и более, влага по своим электрофизическим параметрам соответствует свободной. Исходя из этого, можно заключить, что первое слагаемое в (7.35) дает свой вклад при влагосодержании $u > 0,3-0,5\%$, второе слагаемое работает в диапазоне $0 < u < 0,3-0,5\%$, а третье слагаемое играет свою роль независимо от влагосодержания.

В формуле (7.35) учтено изменение электрофизических свойств пленки жидкости под действием молекулярных сил подложки. Следовательно, эту формулу можно применять для сыпучих материалов с монокристаллическими зернами. Если же гранулы обладают поровой структурой и диаметры капилляров меньше 6000 молекулярных слоев, то вся жидкость в таких капиллярах обладает электрофизическими константами, отличными от констант объемной жидкости. Для таких систем формула (7.35) может быть дополнена членом

$$(1/V) \int_0^{r_0} v(r)/\epsilon_2''(r) dr, \quad (7.36)$$

где $v(r)$ — дифференциальная функция распределения объема пор по размерам радиусов капилляров; $\epsilon_2''(r)$ — функция изменения фактора потерь от величины радиуса капилляра; r_0 — радиус, начиная с которого жидкость становится свободной.

Так как для сорбентов с внутренней пористой структурой объемная доля каркаса равна $(1 - \Pi - \Pi')$, где Π' — пористость гранул, формулу (7.35) с учетом (7.36) можно записать в виде:

$$\epsilon_c'' = [(\rho_2/\rho_1)u - (S/V)h_0] \epsilon_1 + (S/V) \int_0^{h_0} \epsilon_0''(h) dh + (1/V) \int_0^{r_0} v(r) \epsilon_2''(r) dr + (1 - \Pi - \Pi') \epsilon_3''. \quad (7.37)$$

Функция $\epsilon''(h)$, по данным [42], может быть удовлетворительно аппроксимирована (до толщины 6000 молекулярных слоев) формулой:

$$\epsilon_2''(h) = (\epsilon''/h_0)h.$$

В более общем случае следует ввести коэффициент, учитывающий свойства подложки, и множитель, учитывающий изменение $\epsilon''(h)$ и $\epsilon''(r)$ с температурой. Известно, что в диапазоне СВЧ фактор потерь связанной влаги с ростом температуры увеличивается, в то время как тот же параметр свободной воды с увеличением температуры падает.

Рассчитанные значения фактора потерь обрабатываемого материала для различных влагосодержаний позволяют найти время нагрева до определенной температуры. Сравнение расчетных значений температуры с экспериментальными показало, что отклонение составляет не более 20%.

Процесс сушки в области гигроскопического состояния материала является процессом десорбции. Задача интенсификации десорбции при СВЧ-воздействии рассмотрена А.В. Симачевым и А.Л. Шаталовым [44].

Решая краевую задачу массопереноса с учетом выделения энергии и ее потребления на фазовый переход жидкость — газ и процессов термо-, баро- и концентрационной диффузии, авторы получили уравнение для локальной концентрации адсорбата в единичном зерне. Графическое отображение профилей массосодержания адсорбата в различные моменты времени показано на рис. 7.9.

Удельная скорость сушки и десорбции может быть увеличена при импульсном подводе энергии СВЧ. Наибольшая скорость достигается при прочих равных условиях, когда длительность паузы между импульсами соизмерима со временем натекания инертного носителя в поры. Полученные закономерности легли в основу способа десорбции растворителя из активного угля [44].

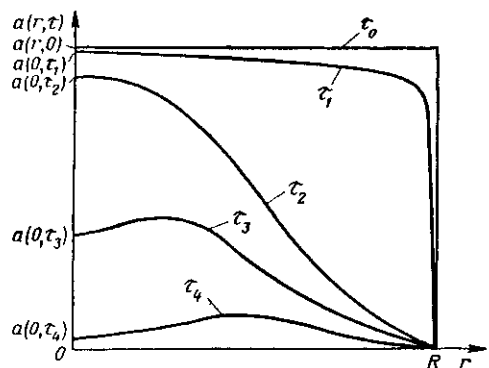


Рис. 7.9. Профиль массосодержания в грануле адсорбента в различные моменты времени (R — радиус гранулы; r — текущий радиус)

Анализ нестационарных режимов тепломассообмена во влажных материалах в электромагнитных полях дан в работе В.Т. Мустяца [45], однако в этой работе не выяснен физический механизм импульсной модуляции.

Необходимо также отметить, что в отношении самого механизма взаимодействия поля СВЧ с влажным материалом существуют различные точки зрения. Заслуживает внимания концепция, развиваемая А.Л. Шаталовым, основанная на взаимодействии электромагнитных волн с ассоциатами воды.

Наиболее широкое применение энергия СВЧ нашла в пищевой промышленности и быту [41].

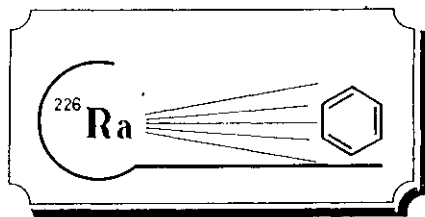
Первая СВЧ-печь типа "Радерендж" для нагрева пищевых продуктов, в которой использован резонатор прямоугольной формы, была выпущена в США в 1947 г. За период с 1957 по 1962 г. число подобных установок возросло с 3000 до 1 000 000 шт., с 1965 по 1980 г. производство возросло в десятки раз, а в Англии в 40 раз [40]. В Японии, начиная с 1975 г., массовый выпуск бытовых микроволновых печей составил свыше 1 млн. в год [46]. В Советском Союзе в 1967 г. был освоен выпуск СВЧ-печи "Волжанка", мощность рабочей камеры которой составила 2,5 кВт. Сведения о различных технологических СВЧ-установках содержатся в работах [40, 41].

В одном из патентов Японии было предложено использовать СВЧ-воздействие в производстве асбоцементных изделий. Однако применение СВЧ-нагрева на стадии схватывания не обеспечивает необходимую прочность изделий на изгиб. В МИХМе был предложен способ, отличающийся тем, что нормировалась величина произведения интенсивности на время действия ($100-300 \text{ Вт}\cdot\text{с}/\text{см}^2$) после схватывания изделий, причем увлажнение проводилось непрерывно до окончания твердения в условиях постоянной влажности.

По ряду причин (неравномерность нагрева, особенности кинетики и т.п.) наиболее целесообразно сочетать СВЧ-воздействие с

воздействиями других типов. Например, дисперсный материал приводят в виброкипящее состояние, а затем нагревают в электромагнитном поле и подвергают акустическому воздействию импульсами с частотой, кратной частоте вибрации, но не превышающей ее. Длительность импульсов поддерживают на уровне, не превышающем полупериода вибрации, причем импульсы электромагнитного поля создают в фазе сжатия виброкипящего слоя, а акустические импульсы — в фазе разрежения. По другому способу дисперсный материал перемещают на транспортной ленте, виброкипящий слой создают колебаниями ленты в режиме стоячей упругой волны, длина которой равна или кратна длине волны электромагнитного поля и дополнительного акустического поля. Режим колебаний ленты и воздуха (акустические) — синфазны, а электромагнитная волна смещена на четверть длины с целью согласования с нагрузкой — материалом.

Необходимо отметить, что как в экспериментах, так в производственных условиях возникает серьезная проблема измерения характеристик мощного электромагнитного поля в аппарате и контроля температуры в этом поле. Стандартизованные приборы для этих целей отсутствуют, поэтому представляют интерес разработки соответствующих устройств на основе волоконно-оптических преобразователей.



Глава 8

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Физические воздействия позволяют интенсифицировать не только макроскопические, но и микроскопические процессы атомно-молекулярного уровня. Для химической технологии особый интерес представляют специфические (избирательные) воздействия, приводящие к химическим превращениям веществ, которые невозможны при использовании других методов.

Между физическими и химическими явлениями существует глубокое единство. Молекулярные механизмы, которые приводят к химическим реакциям и таким процессам, как вязкое течение, диффузия, поглощение звука и электромагнитных волн, имеют большую общность [1].

Выбор вида физического воздействия, его характеристик и способ организации процесса химических превращений определяется многочисленными факторами. В общей задаче интенсификации химико-технологических процессов важным является устранение условий, при которых скорость химических реакций лимитируется процессами тепломассообмена. Одним из существенных факторов является агрегатное состояние реагентов, от которого зависит целевая передача энергии воздействию реагирующим молекулам, а также возможность смешения исходных веществ, разделения продуктов реакции и другие процессы.

В связи с этим можно выделить процессы в газовых средах, включая сюда и разнообразные аэродисперсные системы, процессы в жидкостях (в том числе и в электрохимических системах) и процессы в других системах (твердых телах, полимерах и т.п.)

Интенсификация процессов может быть достигнута в результате повышения рабочих температур и давлений, устранения ограничений в передаче энергии от источника в химически реагирующую систему с использованием селективных катализаторов и воздействий, обладающих селективными свойствами, электромагнитного и газодинамического перемешивания веществ и других методов.

Повышение давления в химических процессах, начиная с некоторого уровня, становится нецелесообразным вследствие потерь тепла при неизотермическом сжатии. Повышение температуры до уровня темпе-

ратуры плазмы дает возможность проводить процессы в плазменных теплоносителях; другая группа процессов плазмохимии проходит в электроразрядной плазме.

В газовой фазе могут быть осуществлены разнообразные атомно-молекулярные процессы в результате резонансного взаимодействия индивидуальных молекул с фотонами. Этот круг вопросов рассматривается в фото- и лазерохимии. Однако необходимо отметить ограниченность объема обрабатываемого вещества лазерным лучом. Под действием лазерных излучений могут протекать разнообразнейшие процессы: от бимолекулярных реакций замещения и присоединения до диссоциации молекул на свободные радикалы или нейтральные фрагменты.

В жидкостях при воздействии мощных акустических полей в режиме кавитации происходят сложные физико-химические явления, в результате которых не только ускоряются отдельные химические реакции, но и происходят реакции, не идущие в других условиях.

Воздействие электрическим током в электрохимических производствах составляет основу электролитического производства многих химических продуктов.

Действие ионизирующих излучений приводит к многообразным химическим превращениям в газах, водных растворах неорганических и органических соединений, радиационным превращениям органических соединений и их смесей, интенсификации ряда технологических процессов. Эти вопросы относятся к быстроразвивающейся области химической технологии – радиационно-химической технологии.

8.1. ПРОЦЕССЫ В ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

Плазмохимические процессы. Плазма представляет собой источник концентрированной энергии при высокой температуре. По характеру воздействия плазмы на химические превращения различают процессы в плазменных теплоносителях и в электроразрядной плазме.

Исторически первой формой электрического разряда в газе, примененной для проведения химических реакций, был искровой разряд [2–4]. В искровом разряде протекают самые разнообразные реакции: синтеза (NH_3 , NO , HCN и O_3), превращения и разложения углеводородов и многие другие [5]. Не случайно поэтому зарождение жизни на Земле по одной из гипотез связывают с искровым разрядом в атмосфере – молнией. Высокая температура в канале приводит к разложению молекул газа на атомы и радикалы, которые, попадая в окружающую среду с более низкой температурой, инициируют различные реакции.

Первый промышленный плазмохимический процесс по окислению атмосферного азота в плазме электрической дуги был осуществлен в 1900 г. в Норвегии (процесс Биркеланда–Эйде) и в 1902–1904 гг. в США (процесс Брэдли–Лавджоя). Развитие плазмохимии в СССР связано с фундаментальными работами Л.С. Полака и его школы [6].

Современные плазмохимические процессы, в том числе и многотоннажные, организуются в основном так, что потоки плазмы и сырья

вводятся в плазмохимический реактор раздельно. Поэтому для достижения химической реакции прежде всего необходимо перемешать сырье с плазмой.

При анализе турбулентного перемешивания струй плазмы и реагента до молекулярных масштабов исходят из известных концепций турбулентного переноса. В турбулентном потоке существуют глобулы различных размеров, дробящиеся до тех пор, пока их размер становится соизмеримым с некоторым масштабом, который по Колмогорову равен $l_k \sim 10dRe^{3/4}$, где d – характерный размер течения, Re – число Рейнольдса. Степень перемешивания, обеспечиваемого молекулярной диффузией в масштабе l_k , много меньше скорости уменьшения размеров глобул. Таким образом процесс разрушения глобул и определяет интенсивность перемешивания на молекулярном уровне. На практике используют радиальный ввод газа, предварительную его турбулизацию и другие способы воздействия на поток [6].

Характерной особенностью плазмохимической технологии является использование весьма высоких температур: от $\sim 2 \cdot 10^3$ до $(10-15) \cdot 10^3$ К (при давлении от 10 до 10^7 Па и времени контакта от 10^{-6} до нескольких секунд в равновесных и неравновесных условиях). При этих температурах характерные времена химических реакций становятся сравнимыми с характерными временами процессов переноса и установления термодинамического равновесия. Поэтому уже в процессе перемешивания реагент испытывает значительные превращения, и описание процесса с учетом пространственных неоднородностей полей температуры и концентрации представляет значительные трудности [6].

К квазиравновесным плазмохимическим процессам относят пиролиз углеводородов, хлоруглеродов, фторуглеродов в органической химии, получение оксидов азота, восстановление элементов из руд, оксидов, хлоридов, получение тугоплавких соединений (карбидов, нитридов, оксидов) в неорганической химии. Эти процессы осуществляют при температуре 1000–5000 К и давлении, близком к атмосферному.

Неравновесные плазмохимические процессы протекают в газоразрядной стационарной плазме пониженного давления. Для проведения этих процессов используют тлеющий разряд на постоянном и переменном токе промышленной частоты, тихий и коронный разряды, высокочастотный и сверхвысокочастотный электродный и безэлектродный разряды, плазму, образованную быстрым адиабатическим сжатием и лазерным излучением [6, 7].

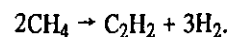
При всех формах газового разряда и в плазме, получаемой иным путем, протекают многочисленные химические реакции. Источником энергии в разряде является электрическое поле, ускоряющее заряженные частицы, в основном электроны, передающие энергию при соударениях молекулам. Появляющиеся возбужденные молекулы, ионы и свободные радикалы являются химически активными и могут участвовать в первичных актах процессов, вслед за которыми могут произойти различные вторичные химические реакции [5]. В плазме в

зависимости от условий может проходить термическая и электрическая активация реакций.

Согласно В.Н. Кондратьеву, Е.Е. Никитину и В.Л. Тальрозе, элементарные процессы в низкотемпературной плазме можно отнести к двум классам.

К первому относятся процессы, идущие с участием нейтральных частиц (атомов, радикалов и возбужденных молекул), протекающие в термических условиях. Например, реакции термической диссоциации молекул ($H_2 \rightarrow 2H$, $CH_4 \rightarrow CH_3 + H$), образование атомов и радикалов, приводят к развитию реакций обмена, дегидрирования и других превращений.

Ко второму классу относятся процессы, происходящие с участием заряженных частиц (электронов и ионов) и возбужденных частиц, например возбуждение $H + e \rightarrow H^* + e$ и ионизация атомов электронами $H + e \rightarrow H^+ + 2e$, диссоциация молекул электронными ударами и другие. В практическом отношении наибольшее применение нашли реакции, протекающие в изотермической дуге при высоком давлении. Прежде всего это – электрокрекинг метана до ацетилена, протекающий по уравнению



Для проведения реакции используется дуговой плазмотрон, работающий на постоянном токе (7 кВ, 1 кА). Метан подается в реактор под давлением 150 кПа с расходом 2800 м³/ч. Превращение за один проход составляет 50%, расход энергии составляет 10 кВт·ч/кг ацетилена. Еще лучше экономические показатели при переработке других предельных углеводородов (этана и пропана, их смеси с метаном).

Процесс электрокрекинга метана протекает оптимально при временах реакции порядка 0,001 с, линейной скорости газа 1000 м/с и удельной энергии 2,5 кВт·г/м³ CH₄. В высокотемпературной дуге аналогично может быть синтезирован оксид азота (NO).

В тлеющем разряде также могут протекать разнообразные химические реакции. В 1920 г. американский физик Р. Вуд получил с помощью тлеющего разряда водород. В тлеющем разряде можно синтезировать различные вещества (H₂O₂, O₃, NO). Предложено использовать тлеющий разряд для получения напыленных полимерных мембран [8]. Плазменной полимеризации подвергаются различные органические соединения. Используется как электродная, так и безэлектродная форма разряда (разряд, протекающий в стеклянной трубке, помещенной внутри соленоида, питаемого от ВЧ-генератора). Образующийся полимер осаждается на пористой подложке в зоне тлеющего разряда.

В барьерном разряде происходят разрушения молекул на радикалы и атомы и последующие вторичные реакции. Например, из газообразных углеводородов образуются различные жидкие и твердые углеводороды. В барьерном разряде состав получаемых продуктов очень сложен, что затрудняет его практическое использование [5]. Конструкции высокочастотных промышленных трубчатых озонаторов разработаны в МГУ им. М.В. Ломоносова (Емельянов Ю.М. и др.).

В отличие от процессов электролиза в жидкостях к газовым разрядам не применимы законы Фарадея. Так, при электролизе количество веществ, выделяющихся в единицу времени на электродах, зависит не только от силы тока и не зависит от расстояния между ними, если изменением напряжения поддерживать постоянную силу тока. В газовых же разрядах изменение расстояния может резко изменить характер явления. Скорость химической реакции в данном виде электрического разряда пропорциональна его мощности. Для каждого типа разряда существуют свои оптимальные условия и оптимальные (в смысле выхода) химические реакции.

В плазмохимических процессах большое значение приобретает вывод целевых продуктов. Для обеспечения закалки продуктов плазмохимического синтеза (например, при фиксации азота) необходимо охладить продукты реакции настолько быстро, чтобы они не успели разложиться в процессе охлаждения [4].

В процессах электрокрекинга углеводородов для выбора пространственно-временных условий закалки существенное значение имеет форма максимумов концентраций тех или иных веществ, участвующих и образующихся в ходе реакции. Поэтому здесь решающее значение имеет не только скорость закалки, но и ее начальный момент.

Использование скрещенных электрических и магнитных полей (радиальное электрическое и осевое магнитное) позволяет привести плазму во вращательное движение. При напряженностях полей соответственно $4 \cdot 10^4$ В/м и 10 А/м окружная скорость составляет $4 \cdot 10^4$ м/с, что обеспечивает разделение продуктов с различными молекулярными массами [3].

Широкое распространение в плазмохимической технологии получили процессы с участием порошкообразных сырьевых материалов: производство дисперсных материалов, переработка веществ с целью придания им различных свойств, нанесение защитных покрытий и др. Подобные процессы реализуются подачей порошка через систему отверстий в зону высокотемпературной плазменной струи.

В процессе плазмохимического синтеза дисперсных порошков осуществляются нагрев и испарение исходного сырья, а также химические взаимодействия. После проведения закалочных операций происходит образование дисперсного продукта, выделяемого затем из газового потока. Протекание указанных процессов во многом зависит от характера движения дисперсных частиц в зоне плазменного потока. В связи с этим представляет интерес исследование, проведенное в МИХМе А.Л. Сурисом и М.В. Лыкиным, по предварительной электризации исходных реагентов.

В последние годы большую актуальность приобрела проблема получения ультрадисперсных порошков (УДП) нитридов переходных металлов IV и V групп периодической системы (титана, циркония и др.). УДП имеют размеры частиц менее 1 мкм и обладают рядом особых физических свойств [9].

При разработке плазмохимических процессов получения УДП решаются в основном следующие задачи: интенсификация технологи-

ческого процесса под воздействием заряженных и возбужденных частиц плазмы на механизм и кинетику химических реакций, интенсификация процессов тепломассопереноса, управление свойствами получаемых продуктов.

Для решения этой проблемы предложено использовать плазму, генерируемую в СВЧ-разряде [10]. Использование высокой неравновесной плазмы позволяет при больших энергиях активации поддерживать температуру ниже термической стойкости целевых продуктов. Характеристики напряженностей полей и частоты в этом случае таковы, что возможна интенсификация процесса (увеличение коэффициента использования энергии генерируемой плазмы) в результате прямого воздействия поля на вводимые в зону разряда частицы материала.

Фотохимические и лазерохимические процессы. При облучении светом реагирующих веществ происходят различные химические реакции. Кроме этого, свет может повысить скорость реакций, направляя их по механизму с меньшей энергией активации (фотоактивируемые реакции) или смещая равновесие реакции. В реакциях фотосинтеза световая энергия аккумулируется в виде внутренней энергии образующихся веществ. Именно фотосинтезом восполняются запасы энергии на Земле за счет лучистой энергии Солнца.

Поглощение света молекулами веществ приводит к первичным реакциям. При избытке энергии частицы, получаемые в результате первичных реакций, могут находиться в возбужденном состоянии, вызывая вторичные реакции.

Первые закономерности фотохимических превращений были установлены в XIX в. Гротгусом и Дренером [11]. Впоследствии квантовая теория заложила научный фундамент фотохимии.

В соответствии с законом эквивалентности Штарка-Эйнштейна, поглощаемый фотон вызывает фотохимическое возбуждение одной молекулы. Количественной мерой превращения служит квантовый выход реакции, равный отношению числа частиц, претерпевших превращение в результате фотохимической реакции, к числу поглощенных фотонов. В предельном случае для первичных процессов выход должен равняться единице, в экспериментах, в зависимости от длины волны, интенсивности света и температуры и типа вещества, выход может принимать значения от 10^{-3} до 10^6 . Так как энергия активации химических реакций лежит в пределах 40–420 кДж/моль, можно сделать вывод (сравнивая ее с энергией одного моля фотонов, равной $N_{\text{АВ}} \cdot h\nu$) о действии на реакции видимых, ультрафиолетовых и рентгеновских лучей.

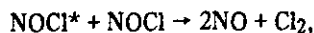
Диапазону световых волн от 700 до 200 нм соответствует энергия фотонов от 170 до 580 кДж/моль. Эта энергия сравнима с энергией связей органических соединений. Энергия простых С-С-связи составляет примерно 346 кДж/моль, О-О-связи – около 358 кДж/моль, С-Н-связи – около 408 кДж/моль и С-N-связи – около 304 кДж/моль. Поэтому под действием света могут протекать реакции, в которых происходит разрыв ковалентных связей: внутримолекулярные фото-реакции, фотовосстановление и др. [12].

Основными фотохимическими процессами являются следующие: реакции распада (фотолиза), в которых под действием света молекулы распадаются на свободные атомы или радикалы, например



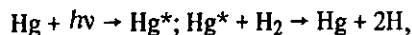
реакции изомеризации, при которых возбужденные молекулы переходят в изомерные формы, и полимеризации (например, ацетилена);

реакции возбужденных молекул с невозбужденными, например



где NOCl^* – возбужденная молекула хлорида нитрозила;

реакции фотосенсибилизации, при которых одни молекулы поглощают энергию света и затем отдают ее химической реакции других молекул, например



где Hg^* – активированный атом ртути;

цепные реакции, например образование хлористого водорода из элементов.

Примеры некоторых фотохимических реакций при комнатных температурах и их характеристики даны в табл. 8.1.

Принципиально новые возможности открылись в химии с появлением мощных инфракрасных лазеров. Это область селективного воздействия лазерного излучения на вещество, названная мощной инфракрасной лазерохимией [13]. Ряд исследователей [14] оценили достижения в этой области, назвав их "лазерной революцией в химии". Хотя попытки селективного действия света относятся к 1922 г., существенный скачок был сделан Шавловым с сотр. в 1966 г. и Майером и др. в 1970 г. Значительный объем работ по лазерной селективной фотофизике и фотохимии был выполнен в Институте спектроскопии АН СССР [15].

Основу лазерохимии составляют элементарные резонансные или селективные процессы, протекающие с поглощением нескольких

фотонов (резонансные многоступенчатые или многофотонные процессы). Эти процессы позволяют проводить разделение изотопов, стимулировать химические и биохимические реакции.

Лазерные источники когерентного света с перестраиваемой длиной волны излучения открыли возможность селективного возбуждения практически любых квантовых состояний атомов и молекул с энергией возбуждения в диапазоне 0,1–10 эВ в области длин от 0,2 до 20 мкм.

Нелинейное резонансное взаимодействие лазерного излучения с атомами и молекулами позволяет в принципе полностью контролировать мономолекулярные химические реакции (диссоциации, изомеризации, ионизации).

Поглощение лазерного излучения может происходить в реагентах, промежуточных продуктах или в конечном продукте. Можно выделить следующие три направления лазерохимии: фоторазделение изотопов, фотохимию и фотобиохимию [15].

Методы лазерного фоторазделения основаны на специфическом взаимодействии лазерного излучения с веществом. Элементарный акт фоторазделения смеси с изотопами заключается в селективном фотохимическом превращении (ионизации, диссоциации и т.д.) атомов и молекул с целевым изотопом в веществе (атомный пар или пучок, молекулярная струя или газ и т.д.) и последующим выделением продуктов (ионов, радикалов и т.д.) этого превращения.

Метод селективной фотоионизации наиболее пригоден для разделения изотопов тех элементов, которые трудно вводить в подходящие молекулярные соединения (щелочные, щелочноземельные и трансурановые элементы), а также для разделения короткоживущих радиоактивных изотопов.

Коэффициент обогащения в зависимости от типа установки и выделяемого изотопа принимает значение от единиц до нескольких сотен.

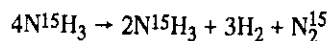
Другой метод фоторазделения основан на изотопно-селективной фотодиссоциации. Для увеличения содержания бедного изотопа в смеси осуществляют одно- или многофотонное возбуждение его колебательных уровней с последующей диссоциацией колебательно-возбужденных молекул либо ультрафиолетовым, либо интенсивным инфракрасным излучением. В двухстадийном процессе фотодиссоциации подвергаются оба разделяемых изотопа. В результате фотодиссоциации молекул исходного вещества, содержащиеся в поле изотопа, переводятся в отличные по свойствам соединения, которые разделяются известными методами.

Первые эксперименты по разделению изотопов методом двухфотонной диссоциации были проведены Р.В. Амбарцумяном, В.С. Летоховым и др. [15]. В опытах был применен импульсный лазер на CO_2 , возбуждающий колебательные состояния молекул N^{15}H_3 . Затем осуществлялась фотодиссоциация этих молекул ультрафиолетовым излучением искрового источника света, синхронизованного с излучением лазера. Участки спектра, которые могли бы вызвать диссоциацию молекул

Таблица 8.1. Фотохимические реакции

Тип реакции	Длина волн, нм	Квантовый выход
Фотолиз: $\text{NH}_3 \rightarrow 0,5\text{N}_2 + 1,5\text{H}_2$	210	0,2
Фотосенсибилизация: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(+\text{UO}_2^{2+}) \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}(+\text{UO}_2^{2+})$	250–430	0,5–0,6
Цепная: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$	400	10^6
Полимеризация: $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow (1/n)(\text{C}_2\text{H}_2)_n$	200	7

$N^{14}H_3$, исключались фильтром, содержащим молекулы $N^{14}H_3$. В результате реакции



образовался продукт, обогащенный N_2^{15} (коэффициент обогащения составлял 2,5–6).

Оба рассматриваемых метода могут быть использованы для очистки веществ от молекулярных примесей в технологии особоочистых материалов. Схема установки для двухступенчатой селективной фотоионизации показана на рис. 8.1.

В процессах разделения могут быть также использованы инициируемые лазером химические реакции, фотоизомеризация, селективное возбуждение стоксовых комбинационных уровней и отклонение атомного пучка лазерным лучом.

Исследования нелинейного взаимодействия интенсивного лазерного света со сложными молекулами в газовой и конденсированной фазах показали перспективность лазерской химии, основанной на сильном колебательном возбуждении молекул. В.С. Летохов [15] предлагает классификацию методов инфракрасной лазерохимии по соотношению между временами, характеризующими релаксацию колебательной энергии в возбужденной лучом лазера моде молекулы:

$$\tau_{V-V}^{BH} \ll \tau_{V-V} \ll \tau_{V-T}$$

где τ_{V-V}^{BH} — время внутримолекулярной передачи колебательной энергии между различными колебательными уровнями возбуждаемой молекулы; τ_{V-V} — время межмолекулярной передачи колебательной энергии между молекулами различного сорта в смеси; τ_{V-T} — время релаксации колебательной энергии молекулы в поступательные степени свободы, т.е. время установления полного теплового равновесия в смеси.

В зависимости от соотношения этих времен и скорости v_B колебательного многофотонного возбуждения различают четыре варианта фотохимических превращений.

При условии $v_B \gg 1/\tau_{V-V}^{BH}$ возможно селективное по модам или связям возбуждение молекул, когда отсутствует колебательное равновесие внутри молекулы, взаимодействующей с сильным инфракрасным лазерным излучением. В качестве примера можно указать

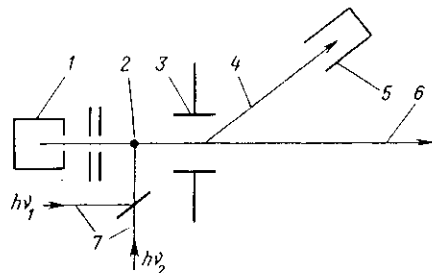


Рис. 8.1. Схема устройства для лазерного разделения изотопов:

1 — печь; 2 — область взаимодействия; 3 — отклонитель пучка; 4 — ионизованный пучок; 5 — коллектор; 6 — нейтральный пучок; 7 — лазерные пучки

на химические процессы, индуцируемые возбуждением колебания СН-связи и деформационного колебания CH_2 -связи; в циклопропане СН-связь возбуждалась на длине волны 3,22 мкм импульсом мощного оптического параметрического генератора, что приводило к реакции изомеризации с наименьшим энергетическим барьером. CH_2 -связь возбуждалась гигантскими импульсами CO_2 -лазера на длине волны 9,5 мкм, что при низких давлениях буферного газа (аргона) приводило к реакции фрагментации.

При более умеренном условии, накладываемом на скорость многофотонного колебательного возбуждения,

$$1/\tau_{V-V}^{BH} \gg v_B \gg 1/\tau_{V-V}$$

становится возможным селективное по молекулам различного сорта возбуждение. В этом случае отсутствует колебательное равновесие среди молекул в смеси, но взаимодействующие с лазерным излучением молекулы имеют внутримолекулярное колебательное равновесие. Передача молекулам определенного сорта избыточной энергии порядка нескольких электронвольт обуславливает возможность высокоэффективного фотохимического синтеза. Например, действие импульсов CO_2 -лазера на смесь молекул S_2F_{10} и N_2F_4 приводит к высокоэффективному синтезу молекул SF_5NF_2 . По сравнению с традиционным методом синтеза при нагреве под высоким давлением лазерный метод дает возможность получить разнообразные свободные радикалы в газовой смеси и иметь большой выбор путей фотохимического синтеза.

При еще более мягком условии

$$1/\tau_{V-V} \gg v_B \gg 1/\tau_{V-T}$$

устанавливается колебательное равновесие между всеми молекулами в смеси, но еще не происходит релаксации колебательного возбуждения в тепло. Этот случай позволяет реализовать неселективные химические процессы за время $\approx \tau_{V-T}$ с наименьшими энергетическими барьерами.

И, наконец, при последнем возможном условии

$$1/\tau_{V-T} \gg v_B$$

устанавливается равновесное тепловое возбуждение всех молекул в объеме в отсутствие подвода тепла через стенки реактора. В этом случае возможна интенсификация химических реакций, обусловленная объемным теплоподводом.

Возможности лазерохимии в работе [13] иллюстрируются на примере ряда реакций. Разложение октафторциклобутана приводит к образованию чистого продукта ($CF_2 = CF_2$), поскольку отсутствуют реакции на стенках. Ретро-реакция Дильса-Альдера позволяет из l-лимонена под действием импульсов мегаваттного лазера в присутствии сенсibilизатора SiF_4 получать изопрен. Отмечается ускорение ароматического замещения галогеном, получения гексахлорбензола из тетрахлорэтилена и других лазерохимических превращений. Большое число приме-

ров ускорения химических реакций под воздействием лазерного излучения приведено в монографии [16], там же рассматривается возможность лазерного катализа.

Радиационно-химические газофазные процессы. Действие ионизирующих излучений на газы приводит к таким процессам, как ионизация, образование отрицательного иона, перезарядка частиц, мономолекулярные превращения первичных ионов, бимолекулярные ион-молекулярные реакции и нейтрализация ионов [17]. Подобные же элементарные процессы могут протекать и под воздействием электрического разряда, коротковолнового ультрафиолетового излучения и др. Однако радиационное воздействие имеет особенности, позволяющие создать промышленные технологические процессы.

Исследования по применению ионизирующих излучений для промышленных газофазных процессов были начаты во второй половине 50-х годов. Первыми были работы по исследованию хемоядерного синтеза под действием осколков деления в ядерном реакторе. В настоящее время эти работы прекращены из-за больших трудностей по очистке конечных продуктов от наведенной радиоактивности и радиоактивных загрязнений [18].

В 60-е и 70-е годы проводились исследования по радиационно-химическому синтезу, протекающему по цепному механизму. В 1962 г. в США в промышленном масштабе был осуществлен радиационно-химический синтез этилбромида из этилена и НВг, однако через 10 лет это производство было приостановлено из-за удорожания системы радиационной безопасности.

Современному состоянию радиационно-химической технологии посвящены работы [18, 19].

Под действием ионизирующих излучений в газах могут быть осуществлены радиационно-химические процессы различной природы, различающиеся величиной радиационно-химического выхода G (табл. 8.2).

Радиационное инициирование цепных процессов в газовой фазе весьма сходно с их инициированием другими способами (тепло, оптическое излучение, добавки инициирующих веществ). Однако воздействие ионизирующих излучений оказывает влияние не только

Таблица 8.2. Радиационно-химические газофазные процессы

Природа процессов	G , число молекул/100 эВ	Тип процесса
Цепные	10	Синтез цианистого водорода, гидразина, оксидов азота, озона; фторидов азота и ксенона; разложение диоксида углерода; дегидрирование углеводородов
Полимеризация	10^3-10^6	Полимеризация из газовой фазы (этилена, тетрафторэтилена)
Цепные	10^5-10^6	Синтез (реакция хлора с неорганическими веществами, получение фосгена)

Таблица 8.3. Энергия, требующаяся для синтеза озона [3]

Тип энергетического воздействия	Электроэнергия, кВт·ч/кг O_3	Термическая энергия, преобразованная в электрическую, кВт·ч/кг O_3	Полный выход, %	Примечания
Электрический разряд в кислороде	8,25	24,01	3,3	К.п.д. преобразования термической энергии в электрическую равен 0,33
Электрический разряд в воздухе	15,96	47,96	1,7	К.п.д. поглощения энергии 0,35
Фотохимический реактор	39,6	118,6	0,7	То же, 0,5
Хемоядерный реактор (продукты деления)	—	10,56	7,7	
Изотопный источник (γ -излучение)	—	7,48	10,9	

на начальной фазе, но и последующей фазе: на реакции продолжения и развития цепи.

Газофазные радиационно-химические процессы могут быть также разделены на три основные группы: 1) процессы очистки технологических газов от примесей; 2) процессы синтеза органических и неорганических соединений; 3) радиолитические и деструктивные процессы [20].

Большое число исследований было посвящено газофазным процессам под действием γ -излучения. Применение γ -излучения, обладающего высокой проникающей способностью, позволяет решить ряд технических задач, таких как производство фосгена или деструктивного хлорирования отходов хлорорганических производств. Однако применение γ -излучения в этих случаях неэффективно вследствие низкого к.п.д. по излучению. Поэтому более оправдано использование быстрых электронов.

Выбор типа воздействия и изменение свойств вещества, например его агрегатного состояния, могут существенно повлиять на эффективность процесса, что подтверждается данными табл. 8.3 (на примере синтеза озона), хотя результаты различных исследователей имеют большое расхождение [21]. При увеличении поглощаемой дозы выход озона проходит через максимум и затем достигает стационарной величины; выход также возрастает с увеличением мощности дозы и уменьшается с ростом температуры. Наряду с образованием озона наблюдается также его распад.

Одним из перспективных радиационно-химических процессов является очистка выхлопных газов промышленных предприятий. Исследованиями по обработке дымовых газов, содержащих вредные примеси SO_2 и NO_x , пучком ускоренных электронов установлено, что при постоянной мощности дозы степень очистки возрастает с увеличением времени пребывания газов в реакторе, и примеси удаляются одновременно. При исходной объемной концентрации по каждому виду примеси 0,008% NO_x и мощности дозы $6,5 \cdot 10^3$ Гр/с газы полностью очищались от этой примеси в течение 2 с; при той же исходной концентрации SO_2 и мощности дозы 8,9 Гр/с газы очищались на 80% от этой примеси в течение 9 с. Одновременно с поглощением SO_2 в облученных газах появляются аэрозольные частицы, в основном состоящие из серной кислоты [19, 20].

8.2. ПРОЦЕССЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СРЕДАХ

Звукохимические процессы. Уже в ранних исследованиях взаимодействия ультразвуковых волн с жидкостями было обнаружено, что такое взаимодействие сопровождается химическими превращениями. Впоследствии это направление науки было названо звукохимией [22].

Пожалуй, первыми Ричардс и Лумис в 1927 г. наблюдали ускорение реакций при гидролизе диметилсульфата, реакций Ландольта и реакции окисления иодида калия. Выделение молекулярного иода из водного раствора иодида калия под действием ультразвука стимулировалось многочисленными исследованиями в этом направлении. Обзор ранних работ дан в монографиях Л.Бергмана [23] и И.Е.Эльпинера [24]; современному состоянию и развитию звукохимии посвящены работы М.А.Маргулиса [22, 25].

Подавляющая часть химических реакций в акустических полях происходит в водных растворах при наличии кавитации. При этом частотный диапазон варьируется, достигая нескольких МГц, а интенсивность составляет от долей до десятков и даже сотен Вт/см². Указанный диапазон частот много ниже частот собственных колебаний молекул, а удельные энергии много меньше энергий активации и поэтому, если не рассматривать ассоциаты, макромолекулы и возможные многофононные механизмы, становится понятным, что именно сложные явления в кавитационных пузырьках ответственны за звукохимические превращения.

Френцель и Шульцес в 1934 г. открыли свечение воды под воздействием ультразвука — сонолюминесценцию, объяснив ее баллоэлектрическим механизмом электризации кавитационных пузырьков и электрическим пробоем. Количественная теория электрических разрядов при кавитации была разработана Я.И.Френкелем. Это позволило объяснить ряд звукохимических реакций. Наряду с электрической теорией развивалась и тепловая, согласно которой звукохимические превращения в кавитационных пузырьках происходят под воздействием высоких температур (до 10^4 К), достигаемых в них при адиабатическом сжатии. Энергия, выделяющаяся в парогазовой смеси

внутри кавитационного пузырька в водных растворах, приводит к возбуждению и расщеплению молекул воды на радикалы Н и ОН. Предполагается также ионизация молекул с образованием гидратированных электронов e_{aq}^- , т.е. электронов с присоединенными к ним нейтральными молекулами воды. Состав конечных продуктов ультразвукового разложения воды (сонолиза) существенно зависит от природы растворенного в воде газа: возможно образование Н, ОН, e_{aq}^- , H_2 , H_2O_2 в присутствии инертных газов; HO_2 , O_2 , ОН, H_2O_2 — при наличии кислорода; Н, e_{aq}^- , H_2 — при наличии водорода.

Различают шесть типов звукохимических превращений [22]:

1) окислительно-восстановительные реакции, протекающие в жидкой фазе, например окисление KI, FeSO_4 , H_3PO_3 и др., восстановление KMnO_4 , $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ и др.;

2) в реакции между растворенными газами, водой и веществами с высокой упругостью пара внутри кавитационных пузырьков, например образование NO_2 , NH_3 и др.;

3) цепные реакции в растворе, инициируемые радикалами, возникающими в кавитационном пузырьке, например стереоизомеризация малеиновой кислоты или ее эфира в фумаровую;

4) реакции с участием макромолекул, протекающие в отличие от предыдущих и в отсутствие кавитации, например деструкция, сополимеризация и др.;

5) инициирование взрыва жидких и твердых взрывчатых веществ, например тетранитрометана, NI_3 , NCl_2 и др.;

6) реакции в неводных системах. В большинстве случаев звукохимические реакции в неводных системах резко интенсифицируются под воздействием ультразвука и повышается их селективность. В этой области исследованы такие реакции, как пиролиз углеводородов, окисление альдегидов и спиртов, реакции алкилгалогенидов, получение тиоамидов и тиокарбонатов, реакции металлоорганического синтеза и ряд других.

Для количественной оценки звукохимических реакций вводится химико-акустический к.п.д.

$$\eta_{x,a} = E_{x,a}/E,$$

где $E_{x,a}$ — химико-акустическая энергия, т.е. энергия, затраченная на проведение реакции; E — полная акустическая энергия.

Для реакций первого типа в присутствии аргона $\eta_{x,a} = 1,5 \cdot 10^{-3}$.

Энергетический выход звукохимических реакций выражают числом молекул продукта, образовавшихся при затрате 100 эВ химико-акустической энергии. В случае окислительно-восстановительных реакций энергетический выход составляет несколько молекул, а для цепных реакций достигает тысячи молекул.

Примеры звукохимических реакций показаны в табл. 8.4 [22].

Кинетика звукохимических реакций зависит от поведения радикалов и имеет некоторые особенности, например последствие. Фактически отдельный кавитационный пузырек играет роль индивидуаль-

Таблица 8.4. Звукохимические реакции

Исходные вещества	Выход реакции, число молекул/100 эВ; присутствующий газ	Основные продукты реакции
Окислительно-восстановительные реакции		
H ₂ O	2,31; O ₂	H ₂ O ₂
KNO ₃ + H ₂ O	0,03; Ar	KNO ₂
CH ₃ COOH + H ₂ O	0,06; N ₂	H ₂ N—CH ₂ —COOH
Реакции газов в кавитационной полости		
N ₂ + H ₂ O	1,33	H ₂ O ₂
	0,3	HNO ₂
	0,1	HNO ₃
Цепные реакции		
CH—COOH + Br ₂ + H ₂ O CH—COOH	2440; Ar	HC—COOH HOOSH
Реакции с участием макромолекул		
Полистирол + стирол + C ₆ H ₆	Воздух	Продукты полимеризации
Детонация взрывчатых веществ		
NCI ₃	Воздух	Продукты взрыва
Реакции в неводных системах		
CH ₃ CN + CCl ₄	Ar	N ₂ , CH ₄ , H ₂
	O ₂	CO, CO ₂ , H ₂ O

ного химического реактора, работающего в импульсном режиме, со специфическим распределением исходных и конечных продуктов и энергии.

В случае неводных систем выделение энергии в микроскопических областях и последующее быстрое охлаждение могут приводить к локальному возрастанию скорости химических реакций и последующей "закалке" продуктов, причем последние не успевают разлагаться, так как вся жидкость остается практически холодной. Это приводит к повышению селективности процесса. Химические реакции во многом инициируются акустическими физико-химическими процессами на границах раздела фаз.

Несмотря на недостаточную изученность ряда теоретических проблем, звукохимия представляет уже сегодня перспективное направление в развитии химической и нефтехимической технологии.

Электрохимические процессы. Протекание электрического тока в жидкостях приводит к сложным явлениям в объеме и на электродах, одним из которых являются химические превращения, которые можно целенаправленно использовать для получения продуктов.

Отличительной особенностью электрохимических методов является существенное упрощение технологии, что способствует снижению стоимости ряда продуктов. Иногда эти методы являются единственно

возможными. Кроме этого, необходимо отметить ценность побочных продуктов и высокую чистоту основных. К недостаткам следует отнести высокую энергоемкость, а в отдельных случаях малую скорость превращения и небольшой выход.

Электролитически производят водород, кислород, хлор, тяжелую воду, щелочи, синтезируют некоторые неорганические и органические соединения [26]. Электрохимическое инициирование полимеризации выделилось в отдельное направление [27].

При электролизе растворов и расплавов основными процессами являются окислительно-восстановительные электрохимические реакции на электродах. Причем, в отличие от аналогичных химических реакций, протекающих в объеме, процессы окисления и восстановления пространственно разделены: на аноде идет отдача электронов (окисление), а на катоде их присоединение (восстановление).

Количественно электрохимические процессы описываются законами Фарадея. Эффективность электролиза характеризуется такими факторами, как сила и плотность тока, напряжение, выход по току и веществу, расход электроэнергии на единицу массы полученного продукта. Особенность электрохимических методов заключается в селективности, зависящей от потенциала электрода.

Процессы анодного окисления органических соединений часто очень чувствительны к колебаниям потенциала анода. Для дополнительной активации процессов может быть использован ультразвук [28, 29]. Неравномерная концентрация ионов вблизи электродов, экранировка их газовой фазой и пассивация могут быть устранены наложением ультразвука.

При малых интенсивностях ультразвука влияют на процесс в основном акустические течения. С увеличением интенсивности решающее значение для интенсификации электрохимических превращений приобретает кавитация. Для интенсификации процессов в электролизерах можно увеличить поверхность катода, используя металлизированные гранулы, приведенные в состояние псевдооживления потоком электролита [30].

Интересна также идея электролизера с развитой поверхностью, предложенная И.В.Киримосом и М.Л.Жук [30]. Электрод представляет собой металлическую немагнитную пластину, под которой расположен магнит, удерживающий частицы из ферромагнитного металла, помещаемые на пластину. При небольших геометрических размерах через такой электрод можно пропускать ток большой силы и осуществлять электрохимические превращения органических соединений с большой скоростью.

Интенсификация процессов электрохимического синтеза может быть достигнута не только в результате усовершенствования конструкций электролизеров и организации более эффективных условий на одном из электродов, но и использования обоих электродных пространств.

Плазмохимические процессы. Большинство исследованных плазмохимических процессов составляют такие, в которых либо используют

ся исходные реагенты в конденсированной фазе, либо образуются конечные продукты в конденсированной фазе.

Процессы с диспергированными исходными реагентами, подаваемыми в плазменную струю, рассмотрены выше. Поэтому остановимся на процессах, связанных с взаимодействием плазмы с недиспергированными жидкостями и твердыми телами.

При взаимодействии плазмы с жидкостью, например азота и водорода с жидкими углеводородами, могут быть синтезированы ацетилен и цианистый водород [4]. Для осуществления процесса плазменную струю затопляют в толще жидкого углеводорода. Процесс протекает в газовом пузыре, который образуется вблизи сопла плазмотрона. Температура в зоне реакции зависит от мощности генератора плазмы и теплофизических характеристик плазмообразующего газа. К преимуществам такой организации процесса относят: очистку от сажи и тяжелых углеводородов при прохождении пирогаза через толщу углеводородного сырья; непосредственную закалку продуктов в слое углеводородов; возможность использования некондиционных видов сырья.

Разработан метод гетерофазного синтеза нитридов, заключающийся в следующем [3]. Анодное пятно дуги, горящей в азоте, замыкается непосредственно на таблетку металла, помещенную в охлаждаемый тигель. Металл плавится, атомы и молекулы азота диффундируют в расплав и реагируют с ним, образуя нитрид. Кроме того, металл частично испаряется, и нитрид частично образуется в газовой фазе. Образующийся на поверхности металла порошок нитрида далее возгоняется и собирается на водоохлаждаемой спирали. Выход продуктов зависит от силы тока и расхода азота.

Нитрид фосфора может быть синтезирован под воздействием электронного пучка плотностью 15 кА/м^2 , длительностью импульса тока $2,5 \text{ мкс}$, энергией электронов 1 МэВ . Один из электродов камеры служит тиглем для возгонки фосфора. Нитрид фосфора, синтезируемый в таком разряде, представляет собой мелкодисперсное вещество с частицами размером $0,6\text{--}2,5 \text{ мкм}$, обладает повышенной термостойкостью и химической стабильностью по сравнению с продуктом, синтезированным чисто химическим способом [4].

Фотохимические процессы. Фотовозбуждение молекул в конденсированных средах представляет собой более сложную задачу по сравнению с процессами в газах. Например, на фотохимические реакции в растворах большое влияние оказывает растворитель [31].

Если должна интенсифицироваться реакция с растворенными веществами, то растворитель в выбранном спектральном интервале должен обладать малым поглощением света и не вступать в собственные фотохимические реакции. Отдельные примеси, присутствующие в растворителях, могут служить фотосенсибилизаторами или тушителями. Во многих растворителях реакции фотоокисления могут протекать намного быстрее, чем в чистых реагентах. Радикалы, образующиеся при фотолизе, могут реагировать с исходными реагентами, изменяя ход реакций.

Предельные углеводороды и спирты не образуют реакционноспособных соединений при облучении светом в интервале длин волн $200\text{--}700 \text{ нм}$, однако они могут вступать в реакции со свободными радикалами.

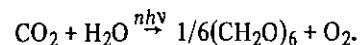
Бензол при облучении ультрафиолетовым светом в свободной от кислорода среде изомеризуется с образованием фульвена или бензальвена, а в присутствии кислорода может происходить реакция размыкания кольца с образованием сопряженных диальдегидов с цепочкой большой длины.

Хлороформ и четыреххлористый углерод при облучении ультрафиолетовым светом образуют высокорекционные радикалы: $\text{CCl}_4 \xrightarrow{h\nu} \text{Cl} + \text{CCl}_3$. Тетрагидрофуран в присутствии кислорода образует свободные радикалы.

С целью обеспечения максимальной передачи энергии облучения растворам в фотореакторах иммерсионного типа стенки сосудов и промежуточные слои охлаждающих агентов должны быть прозрачны в заданной области длин волн, для облучения больших объемов необходимо интенсивное перемешивание. Чтобы избежать осаждения на стенках реактора продуктов или субпродуктов реакции, нарушающих передачу света, применяют реакторы с падающей пленкой [31]. Источники света размещают как внутри, так и снаружи реакторов.

Многочисленные проблемы фотодеструкции, фотоокисления и фотостабилизации полимеров рассмотрены в монографии [32].

Известно, какое большое значение имеет реакция фотосинтеза, заключающаяся в восстановлении CO_2 до углеводорода за счет энергии, заключенной в фотонах видимого света:



Фотосинтез осуществляют все зеленые растения, сине-зеленые водоросли и некоторые группы бактерий. Существует вполне определенное соответствие между спектром поглощения отдельными элементами растений и спектром излучения Солнца. Реакция фотосинтеза имеет большую эффективность: от 30 до 60% поглощенной энергии используется для образования углеводов и кислорода.

К важным фотохимическим реакциям относится фотографический процесс.

Свет и особенно его коротковолновая область оказывают большое влияние на развитие микроорганизмов. Действие лучистой энергии на микроорганизмы зависит от дозы и их физиолого-биохимического состояния. Полагают [33], что воздействие связано в первую очередь с изменением структуры ДНК. Во многих случаях спектр действия ультрафиолетовых лучей соответствует спектру поглощения их нуклеиновыми кислотами. Обнаружено, что при денатурации ДНК, облученной высокими дозами ультрафиолетового света (10^{-2} Дж), возникают разрывы между нуклеотидами, а также образуются поперечные сшивки между комплементарными нитями молекулы ДНК.

Указанные эффекты могут быть использованы, например, для стерилизации растворов.

Появление лазеров существенно расширило границы фотохимии.

Использование лазерного излучения в ультрафиолетовом и видимом диапазонах обусловлено тем, что лазеры представляют собой удобные высокоинтенсивные источники света и могут ускорять процессы, что обусловлено нагревом вещества. Примером служат процессы пиролиза смесей углеводородов с SF_6 , реакции между частицами C_m , испаряемыми из графита в результате лазерного излучения, и органическими молекулами с получением ацетиленов и др. [16]. Преимущество лазерного пиролиза заключается в возможности быстрого нагрева малых площадей и объемов до высоких температур.

Лазерное излучение может инициировать полимеризацию веществ. Первичный процесс состоит в поглощении света молекулой сенситизатора или мономером. Примером может служить полимеризация акриламида в растворах алкидных смол, содержащих метиленовую синь и другие красители.

Полимеризация может быть вызвана лазерным пробоем внутри раствора мономера. Возможности лазерной полимеризации ограничиваются прозрачностью раствора мономера для данной длины волны излучения.

Селективное фотовозбуждение сложных молекул в конденсированных средах, например биомолекул в растворах, имеющее большое значение для молекулярной биологии и биотехнологии, представляет собой гораздо более сложную задачу по сравнению с задачами процессов в газовой фазе. Тем не менее, выполнены эксперименты по двухступенчатому воздействию через электронные промежуточные состояния на биомолекулы в растворах пикосекундным излучением.

Облучение водных растворов оснований нуклеиновых кислот импульсами с длиной волны 266 нм и интенсивностью около 10^9 Вт/см² приводит к образованию необратимых фотопродуктов [15]. Варьируя параметры лазерных импульсов, можно селективно возбудить не только молекулы ДНК среди других компонентов клетки, но и основания одного типа в цепи ДНК.

Проведены также исследования по пикосекундному фотохимическому синтезу аминокислот [15]. Объектами служили водные растворы аммонийных солей дикарбоновых кислот и аммонийная соль коричной кислоты. Эксперименты подтверждают возможность синтеза веществ с высоким квантовым выходом и направленностью процесса.

Фотовоздействие ультрафиолетовыми пикосекундными импульсами в области длин волн, соответствующих фоторазложению оснований нуклеиновых кислот, вызывает фотобиологические реакции на уровне ДНК вирусов и клеток.

Приведенные примеры позволяют предположить, что возможность целенаправленного воздействия на химические реакции обеспечит лазерным аппаратам и фотореакторам достойное место в химической технологии будущего.

Радиационно-химические процессы в конденсированной фазе. Эти процессы в основном связаны с образованием под действием ионизирующего излучения свободных радикалов, способных участвовать в реакции по всему реакционному объему.

Выбор типа излучения зависит от многих факторов. Поглощение ионизирующего излучения веществом неселективно в отличие от поглощения в фотохимических процессах, где поглощение фотонов обусловлено наличием тех или иных поглощающих групп в молекулах вещества.

По своей природе радиационно-химические процессы могут быть как гомогенными, так и гетерогенными. Для проведения гетерогенных процессов необходимо обеспечить эффективный контакт фаз, например диспергированием одного реагента в другом. Таким образом, гетерогенные радиационно-химические процессы представляют собой массообменные процессы, осложненные химической реакцией, т.е. это хемосорбционные процессы, протекающие под воздействием ионизирующих излучений. На практике в различной степени встречаются все виды фазовых контактов: газ-жидкость (51%), газ-твердое тело (38%), жидкость-твердое тело (8%), жидкость-жидкость (3%) [34].

Фазовое состояние продуктов имеет большое значение для организации процесса, оно может изменяться в ходе процесса; желательнее, чтобы целевой продукт реакции выделялся в новой фазе, тогда существенно облегчается операция его отделения от исходного продукта.

Конденсированные среды могут иметь различную геометрическую форму, что принципиально важно для организации процесса. Облучению подвергают волокна, ткани, пленки, трубы, пены, жидкости в условиях перемешивания, твердые материалы больших габаритов и т.п.

Предложена классификация объектов облучения на "перемешиваемые" и "блочные"; объекты малой толщины называют также "поверхностными", а большой — "объемными" [34].

Наибольшее промышленное значение имеют ускорители электронов и изотопные источники ^{60}Co , дающие γ -излучение. Себестоимость первых ниже, чем вторых, но последние имеют более высокую проникающую способность. Поэтому рекомендуется в общем случае использование ускоренных электронов для обработки газов, жидкостей в пенном состоянии и поверхностных объектов, а γ -излучения в остальных случаях. Разумеется, каждый промышленный процесс требует более детального (многофакторного) анализа.

Основная технологическая особенность радиационного воздействия заключается в возможности инициирования процесса в сильно окрашенных, оптически мутных и гетерогенных средах, где фотохимическое инициирование не эффективно. Процесс радиационного синтеза протекает во всем объеме и не требует очистки стенок и окон аппаратов, так как интенсивность γ -излучения снижается обратно пропорционально расстоянию в степени от 1 до 2, в то время как поглощение

света описывается экспоненциальным законом. В хорошо поглощающих свет средах (например, раствор хлора в бензоле, концентрация хлора 0,025 моль/л) интенсивность ультрафиолетового излучения снижается на четыре порядка на расстоянии 25 см, а γ -излучения только в восемь раз [34].

Радиационно-химические процессы в конденсированных средах и гетерогенных системах очень разнообразны и имеют различный радиационно-химический выход G . Это процессы: нецепной и цепной природы, полимеризация, прививочная полимеризация и др. Общие сведения о них даны в табл. 8.5–8.7, заимствованных из работы [34].

Рассмотрим некоторые особенности ряда процессов [17, 21].

Процессы, происходящие под действием радиоактивных излучений на воду и водные растворы, привлекли внимание исследователей в первые же годы после выделения весомерных количеств солей радия. Пьер Кюри и А.Дебьерн еще в 1901 г. установили, что в растворах солей радия происходит непрерывное выделение водорода и кислорода. В 1914 г. А.Дебьерн высказал предположение о возможности образования радикалов Н и ОН при облучении воды. Затем Г.Фрикке выдвинул гипотезу об "активированной" воде. В 1944 г. Дж. Вейс выдвинул радикальную теорию радиолитического распада воды, согласно которой при действии ионизирующего излучения происходит образование атомов Н и радикалов ОН: $H_2O \rightarrow H + OH$.

Согласно Р. Платцману и А.Купперману, процесс взаимодействия ионизирующего излучения с водой можно разделить на три стадии: 1) физическую, 2) физико-химическую и 3) химическую. Продолжительность первой стадии составляет $\leq 10^{-13}$ с. За это время вдоль трека частицы образуются ионы (главным образом, H_2O^+) и возбужденные молекулы воды: $H_2O \rightarrow H_2O^+ + e^-$. Эти продукты на второй стадии, длительность которой составляет около 10^{-11} с, претерпевают ряд превращений, приводя систему в тепловое равновесие. Вторичные электроны обладают энергией, достаточной для ионизации нескольких других молекул воды. Группы ионов, возникающих таким путем, называют "шпорами" (от английского spurs). Так возникают атомы Н, гидратированные электроны и радикалы ОН и, по-видимому, H_2 и

Таблица 8.5. Радиационно-химические процессы нецепной природы ($G < 10$ молекул/100 эВ)

Фазовое состояние системы	Радиационно-химические процессы
Жидкость	Радиолитическое разложение органических и сероорганических соединений; очистка сточных вод; облучение смесей предельных углеводородов с треххлористым фосфором; модифицирование масел и жидких фракций нефти
Газ-жидкость	Окисление органических соединений при 25 °С; очистка сточных вод в присутствии кислорода или воздуха
Твердое тело	Модифицирование полимеров, неорганических материалов, вулканизация и модифицирование эластомеров

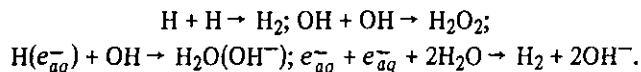
Таблица 8.6. Радиационно-химические процессы полимеризации, прививочной полимеризации и теломеризации

Процесс	Фазовое состояние системы	Выход, число молекул/100 эВ	Радиационно-химические процессы
Полимеризация	Жидкость	10^3-10^6	Полимеризация в воде и растворах органических соединений; отверждение покрытий
	Жидкость-жидкость	10^3-10^6	Эмульсионная полимеризация
	Жидкость-твердое тело	10^3-10^6	Полимеризация в водных растворах с твердой фазой мономера (акриламид); отверждение стеклопластиков
Прививочная полимеризация	Твердое тело	10^3-10^6	Получение наполненных систем
	Газ-твердое тело	10^2-10^3	Прививка из твердой фазы (акрилонитрил на целлюлозу)
Теломеризация	Жидкость-твердое тело	10^2-10^3	Прививка из жидкой фазы (акриловая кислота на целлюлозу)
	Газ-жидкость	10^2-10^4	Теломеризация на основе газообразных мономеров (этилен, пропилен)
	Жидкость	10^2-10^4	Теломеризация на основе жидких мономеров (стирол, циклоолефины)

Таблица 8.7. Цепные процессы радиационно-химического синтеза

Реакция	Фазовое состояние системы	Выход, число молекул/100 эВ	Синтез
Хлорирование органических соединений	Газ-жидкость	10^4-10^6	Хлорирование жидких парафинов и их хлорпроизводных, бензола, толуола, полиолефинов до CCl_4
	Газ-твердое тело	10^4-10^5	Хлорирование полиолефинов в твердой фазе
Сульфохлорирование органических соединений	Газ-жидкость	10^5-10^6	Сульфохлорирование жидких парафинов, циклогексана
	Газ-твердое тело	10^4-10^5	Сульфохлорирование полиолефинов в твердой фазе
Сульфокисление органических соединений	Газ-жидкость	10^2-10^3	Сульфокисление жидких парафинов нормального строения, циклогексана
Окисление га-логенуг леводородов	Газ-жидкость	—	Окисление этилбромидов
Реакции присоединения по двойной связи	Газ-жидкость	10^4-10^5	Синтез этилбромидов
	Жидкость	10^2-10^3	Реакция между жидкими олефинами и PCl_3
Синтез оловоорганических соединений	Жидкость-твердое тело	—	Реакция между жидкими олефинами и PCl_5
	Жидкость-твердое тело	10^2-10^3	Синтез диалкилоловобромидов

H_2O_2 . На третьей стадии радикальные продукты вступают в различные химические реакции. В местах высокой концентрации их (в "шпорах" или вблизи них) за время порядка 10^{-9} – 10^{-8} с происходят процессы рекомбинации с образованием молекулярных продуктов радиолиза воды – H_2 и H_2O_2 :



Таковы лишь некоторые начальные аспекты свободно-радикальной теории радиолиза. Подробное изложение проблемы содержится в работах А.К.Пикаева [17], который отмечает большое значение процессов в "шпорах", называя их "святой святых" радиационной химии. В случае облучения воды электронами с энергией 1–2 МэВ, имеющих величину линейной передачи энергии 0,2 эВ/нм, энергия передается воде порциями в среднем по 100 эВ и среднее расстояние между отдельными точками, где происходят акты ионизации и возбуждения, составляет 500 нм. Радикалы H и OH , образующиеся в пределах небольшой "шпоры", рекомбинируют или диффундируют в объем раствора, где и вступают в реакции с растворенным веществом. Поскольку расстояние между этими "шпорами" велико, вероятность внутритрекового перекрытия таких расширяющихся "шпор" мала.

Для медленных α -частиц, имеющих большие значения линейной передачи энергии, отдельные "шпоры" расположены на расстояниях порядка десятых долей нанометра и они сразу же после образования сливаются в одну цилиндрическую колонку. При больших мощностях поглощенной дозы (электронов или γ -излучения) "шпоры" вдоль отдельного трека отстоят достаточно далеко, но сами треки от отдельных частиц расположены столь близко, что реакционные зоны соседних треков перекрываются прежде, чем завершатся реакции радикалов одного с другим и с растворенными веществами. Указанные процессы во многом определяют величину радиолитического превращения растворенного вещества [17].

На величину радиолитического превращения влияют также концентрации растворенных веществ, pH среды, агрегатное состояние и другие факторы. Так, при облучении льда или замороженных растворов выход радиолитических превращений значительно ниже, чем в воде.

В концентрированных растворах радиолитические превращения происходят не только в результате косвенного действия излучения, проявляющегося во взаимодействии вещества с продуктами радиолиза воды, но также вследствие прямого воздействия излучения на растворенное вещество.

Радиационно-химические методы могут быть с успехом использованы для решения ряда промышленных, в том числе экологических задач. Радиационные методы позволяют проводить очистку сточных вод и твердых отходов. В основе радиационной очистки сточных вод лежат химические реакции, вызванные взаимодействием с реакцион-

носпособными продуктами радиолиза воды. Очень разнообразны радиационно-химические процессы индивидуальных жидких органических соединений, их смесей и растворов, отдельные из них указаны в табл. 8.5–8.7.

К радиационным гетерогенным процессам относят процессы на границе раздела фаз (одна из которых – твердое тело): радиационно-стимулированная адсорбция, радиолиз адсорбированных веществ, радиационный гетерогенный катализ, радиационно-электрохимические процессы и процессы в водных коллоидных системах. Эта группа процессов является наиболее сложной среди других радиационно-химических процессов, механизм их во многих случаях полностью не раскрыт [18].

Особую актуальность имеют работы в области радиационного катализа, т.к. большинство реакций, использованных в промышленности, основано на каталитических процессах. В настоящее время в Советском Союзе более 75% всей продукции химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности и промышленности минеральных удобрений производится с применением катализаторов. Более 90% новых химических процессов – каталитические [35]. Производительность каталитических процессов и качество выпускаемой продукции зависят, прежде всего, от свойств катализаторов.

В отличие от обычных (нерадиационных) каталитических процессов донорно-акцепторного типа наибольший радиационно-каталитический эффект должен быть при использовании диэлектриков и "плохих" полупроводников (силикагель, Al_2O_3 , MgO , ZnO и т.п.). При воздействии нейтронов и тяжелых заряженных частиц эффект может быть больше, чем при обработке γ -лучами или быстрыми электронами. С ростом температуры облучения и реакции влияние облучения на каталитическую активность уменьшается. Большое значение имеют доза облучения и энергия излучения.

Различают следующие виды радиационных каталитических процессов: с применением предварительно облученных катализаторов, с облучением в ходе процесса и с использованием радиоактивных катализаторов [18].

Изменение каталитической активности катализаторов, предварительно подвергнутых воздействию ионизирующего излучения, обусловлено образованием "долгоживущих" активных центров. Так, предварительное γ -облучение катализатора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ может привести к возрастанию его каталитической активности в процессе дейтериевого обмена в 2000 раз. Однако имеются случаи, когда облучение не дает таких больших эффектов и может даже уменьшить каталитическую активность.

При облучении всей каталитической системы эффект, как правило, больше, чем дает предварительное облучение. Величина радиационно-каталитического эффекта в данной системе сильно зависит от вида применяемого излучения и дозы облучения. Например, в реакции разложения пероксида водорода или в некоторых окислительных реакциях катализатор или систему облучают определенной минималь-

ной (пороговой) дозой, чтобы достичь заметного эффекта. Значение пороговой дозы заметно варьируется в зависимости от типа катализатора и составляет от десятков Дж/кг до единиц МДж/кг. Дозы облучения, при которых достигаются максимальные радиационно-каталитические эффекты, также лежат в широком диапазоне (от сотен Дж/кг до единиц МДж/кг) и зависят от условий проведения процесса.

Действие ионизирующего излучения на полимеры, в отличие от воздействия на другие твердые тела, например на ионные кристаллы, в которых при облучении обычно происходят радиационные повреждения, часто приводит к улучшению их свойств.

Несмотря на ряд преимуществ радиационно-химических процессов, долгое время единственными реализованными в промышленности процессами оставались вулканизация и модификация полимеров.

Первичными продуктами радиолиза полимеров, как и других конденсированных систем, являются сольватированные или захваченные электроны, ионы, свободные радикалы и возбуждаемые молекулы. В результате реакций первичных продуктов радиолиза в полимерах происходят очень разнообразные физические и физико-химические явления. Наиболее важными являются: сшивание, деструкция, газовыделение, окисление.

Детально изучен процесс радиационного сшивания в полиэтилене. Количественной характеристикой данного процесса является радиационно-химический выход сшивания $G(X)$, выраженный числом поперечных связей, образованных при поглощении полимером 100 эВ. Образование межмолекулярных связей приводит к увеличению среднemasсовой молекулярной массы полиэтилена \bar{M}_w и его характеристической вязкости. При некоторой дозе D_r , составляющей несколько килогрэй, происходит гелеобразование. Величины $G(X)$ и дозы гелеобразования D_r (в МГр) связаны соотношением $G(X) = 4,83 \cdot 10^3 (D_r/\bar{M}_w)$. С ростом деструктивных процессов величина D_r возрастает и при 2 МГр практически не образуется гель. Выход сшивания зависит от ряда параметров: мощности дозы, величины линейной передачи энергии, природы полимера, наличия наполнителей, условий облучения, давления и др.

В результате облучения изменяются многие физические свойства полимеров: механические, электрические и др. Направленное полезное изменение свойств полимеров в результате облучения лежит в основе технологии радиационного модифицирования материалов. По объему продукции, выпускаемой с использованием ионизирующего излучения, радиационное модифицирование полимеров занимает одно из первых мест. На основе этой технологии базируются следующие радиационно-химические процессы: модифицирование полиэтиленовой и поливинилхлоридной изоляции кабелей и проводов, изготовление упрочненных и термоусаживаемых пленок, труб и фасонных изделий, получение пенополиэтилена и вулканизация полиоксановых каучуков. Ионизирующее излучение применяют также в производстве теплостойких полиэтиленовых труб и в шинной промышленности.

Широкое применение на практике получила радиационная полимеризация. Полимеризация представляет собой цепной процесс, состоящий из четырех основных стадий: иницирования, роста цепи, обрыва цепи и передачи цепи. Специфической стадией радиационной полимеризации является стадия иницирования.

При действии ионизирующего излучения на мономер в нем могут образовываться свободные радикалы, сольватированные электроны и ионы, которые могут служить в качестве активных центров. К преимуществам радиационной полимеризации относятся: возможность полимеризации любых мономеров, высокая степень чистоты продукта, независимость скорости иницирования от температуры, простота управления процессом, например изменением мощности дозы. В отличие от фотополимеризации отсутствует зависимость от оптических свойств среды.

При полимеризации в присутствии соединений, являющихся эффективными переносчиками цепи (телогенов), образуются сравнительно низкомолекулярные вещества со степенью полимеризации $\leq 20-30$. Этот процесс называют теломеризацией, а полученный продукт — теломером.

Радиационная теломеризация этилена с четыреххлористым углеродом, открытая и впервые описанная в СССР [20], была осуществлена в промышленном масштабе в 1967 г.

Теломеризация (реакция производных этилена с ненасыщенными соединениями — телогенами) представляет собой цепной процесс, дающий продукты состава $Cl(C_2H_2)_nCCl_3$. Наибольшее практическое значение имеют такие продукты, как тетрахлорпропан и тетрахлорпентан (n равно 1 и 2 соответственно).

Исследованиям радиационной теломеризации посвящена работа [34], а обзор по радиационной полимеризации дан в работе [18].

В жидких и газофазных системах радиационно-химический выход полимеров связан с мощностью поглощенной дозы P степенной зависимостью $G = kP^n$, где $n = 0,5$ для многих процессов. Энергия активации радиационной полимеризации различных мономеров составляет 4–34 кДж/моль, включая интервал ионного механизма 4–8 кДж/моль и радикального от 20 до 34 кДж/моль.

В промышленности освоены такие процессы, как радиационное производство этилбромидов, полимеризация этилена, отверждение стеклопластиков, лаков и красок [36, 37].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

К главе 1

1. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1985. 448 с.
2. Балакирев В.С., Володин В.М., Цирлин А.М. Оптимальное управление процессами химической технологии. М.: Химия, 1978. 383 с.
3. Закгейм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. М.: Химия, 1982. 288 с.
4. Автоматизация поискового конструирования / А.И.Половинкин, Н.К.Бобков, Г.Я.Буш и др.; Под ред. А.И.Половинкина. М.: Радио и связь, 1981. 344 с.
5. Капустян В.М., Махотенко Ю.В. Конструктору о конструировании атомной техники. М.: Атомиздат, 1981. 190 с.
6. Кардашев Г.А., Михайлов П.Е. Тепломассообменные акустические процессы и аппараты. М.: Машиностроение, 1973. 223 с.
7. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1978. 620 с.
8. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика: Пер. с англ. М.: Мир, 1974. 304 с.
9. Леонова В.Ф. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1968. 158 с.
10. Лыков А.В. Тепломассообмен. М.: Энергия, 1972. 560 с.
11. Федоткин И.М. Физико-математические основы интенсификации процессов и аппаратов пищевой и химической технологии. Кишинев: Штиинца, 1987. 263 с.
12. Задорский В.М. Интенсификация газожидкостных процессов химической технологии. Киев: Техника, 1979. 198 с.
13. Рогов И.А., Горбатов А.В. Физические методы обработки пищевых продуктов. М.: Пищевая промышленность, 1974. 583 с.

К главе 2

1. Радужевич Л.В. Попытки статистического описания пористых сред/Физические проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970. С. 270—286.
2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. 368 с.
3. Соу С. Гидродинамика многофазных систем: Пер. с англ. М.: Мир, 1971. 533 с.
4. Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия, 1971. 279 с.
5. Аксельруд Г.А., Альтшулер М.А. Введение в капиллярно-химическую технологию. М.: Химия, 1983. 263 с.
6. Куниц Д., Левенишпиле О. Промышленное псевдооживление: Пер. с англ. М.: Химия, 1976. 447 с.
7. Хейфец Н.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. 320 с.
8. Протогьяконов И.О., Богданов С.Р. Статическая теория явлений переноса в процессах химической технологии. Л.: Химия, 1983. 400 с.
9. Нигматуллин Р.И. Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978. 336 с.
10. Санчес-Паленсия Э. Неоднородные среды и теория колебаний: Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 472 с.
11. Рейнер М. Реология. М.: Наука, 1965. 223 с.
12. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 438 с.
13. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1983. 344 с.
14. Гиршфельдер А.Х., Кертис И., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей: Пер. с англ. М.: ИП, 1961. 929 с.
15. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела: Пер. с англ. М.: ГИФМЛ, 1963. 639 с.
16. Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Пер. с англ. Л.: Химия, 1982. 591 с.
17. Стрелков С.П. Введение в теорию колебаний. М.: Наука, 1964. 437 с.

18. Шутилов В.А. Основы физики ультразвука. Л.: Изд. ЛГУ, 1980. 280 с.
19. Свойства газов, жидкостей и растворов. Физическая акустика: Пер. с англ./Под ред. У.Мэзона. М.: Мир, 1968. 487 с.
20. Бергман Л. Ультразвук: Пер. с нем. М.: Издательство, 1957. 726 с.
21. Никольский В.В. Электродинамика и распространение радиоволн. М.: Наука, 1978. 607 с.
22. Велихов Е.П., Ковалев А.С., Рахимов А.Г. Физические явления в газоразрядной плазме. М.: Наука, 1987. 160 с.
23. Губкин А.Н. Физика диэлектриков. Т. 1. М.: Высшая школа, 1971. 272 с.
24. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
25. Лушейкин Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1976. 224 с.
26. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 620 с.
27. Электрические свойства полимеров/Под ред. Б.И. Сажина. Л.: Химия, 1977. 192 с.
28. Сканиви Г.И. Физика диэлектриков. М.-Л.: Гос. изд. техн. теор. лит. 1949. 500 с.
29. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. Магнитные жидкости. М.: Химия, 1989. 240 с.
30. Борн М., Вольф Э. Основы оптики: Пер. с англ. М.: Наука, 1970. 855 с.
31. Шуберт М., Вильгельми Б. Введение в нелинейную оптику: Пер. с нем. Ч. 1. М.: Мир, 1973. 244 с.
32. Бейзер А. Основные представления современной физики: Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1973. 548 с.
33. Ликаев А.К. Современная радиационная химия. Основные положения. М.: Наука, 1985. 374 с.

К главе 3

1. Городецкий И.Я., Васин А.А., Олевский В.М., Лупанов П.А. Вибрационные массообменные аппараты/Под ред. В.М.Олевского. М.: Химия, 1980. 192 с.
2. Карпачева С.М., Рябчиков Б.Е. Пульсационная аппаратура в химической технологии. М.: Химия, 1983. 224 с.
3. Кардашев Г.А., Михайлов П.Е. Тепломассообменные акустические процессы и аппараты. М.: Машиностроение, 1973. 223 с.
4. Вибрации в технике: Справочник. Т. 4. Вибрационные процессы и машины/Под ред. Э.Э.Лавендела. М.: Машиностроение, 1981. 509 с.
5. Приборы и системы для измерения вибрации, шума и удара/Под ред. В.В.Клюева. Кн. 2. М.: Машиностроение, 1978. 439 с.
6. Шутилов В.А. Основы физики ультразвука. Л.: Изд. ЛГУ, 1982. 280 с.
7. Зарембо Л.К., Тимошенко В.И. Нелинейная акустика. М.: Изд. МГУ, 1984. 104 с.
8. Бергман Л. Ультразвук: Пер. с нем. М.: Издательство, 1957. 726 с.
9. Источники мощного ультразвука/Под ред. Л.Д.Розенберга. М.: Наука, 1967. 379 с.
10. Донской А.В., Келлер О.К., Кратыш Г.К. Ультразвуковые электротехнологические установки. Л.: Энергия, 1968. 276 с.
11. Лепендин Л.Ф. Акустика. М.: Высшая школа, 1978. 448 с.
12. Скучик Е. Основы акустики: Пер. с англ. Т. 2. М.: Мир, 1976. 342 с.
13. Зарембо Л.Н., Красильников В.А. Введение в нелинейную акустику. М.: Наука, 1966. 319 с.
14. Свойства полимеров и нелинейная акустика: Пер. с англ./Под ред. У.Мэзона. М.: Мир, 1969. 420 с.
15. Мощные ультразвуковые поля/Под ред. Л.Д.Розенберга. М.: Наука, 1968. 267 с.
16. Ультразвук. М.: Сов. энциклопедия, 1979. 400 с.
17. Акуличев В.А. Кавитация в криогенных жидкостях. М.: Наука, 1978. 279 с.
18. Несен Е.И. Кипение жидкостей. М.: Наука, 1973. 280 с.
19. Флин Г. Физика акустической кавитации в жидкостях/Методы и приборы ультразвуковых исследований: Пер. с англ. М.: Мир, 1967. 362 с.
20. Лерник А.Д. Проблемы кавитации. Л.: Судостроение, 1966. 439 с.

21. Кнэпп Р., Дэйли Д., Хэммит Ф. Кавитация: Пер. с англ. М.: Мир, 1974. 687 с.
22. Заббахин Е.И., Заббахин И.Е. Явления неограниченной кумуляции. М.: Наука, 1988. 173 с.
23. Козырев С.П. Гидроабразивный износ металлов при кавитации. М.: Машиностроение, 1971. 240 с.
24. Эрозия: Пер. с англ./Под ред. К.Присс. М.: Мир, 1982. 464 с.
25. Воздействие мощного ультразвука на межфазную поверхность металлов/О.В.Абрамов, В.И.Добаткин, В.Ф.Казанцев и др. М.: Наука, 1986. 277 с.
26. Монахов В.Н., Пешковский С.Л. и др. //Акуст. ж. 1975. Т.21. № 3. С. 432—435.
27. Ультразвуковые преобразователи: Пер. с англ./Под ред. Е.Кичуци. М.: Мир, 1972. 424 с.
28. Гольдсмит В. Удар: Пер. с англ. М.: Стройиздатлит, 1965. 448 с.
29. Гласс И.И. Ударные волны и человек: Пер. с англ. М.: Мир, 1977. 191 с.
30. Лившиц А.Л., Отто М.Ш. Импульсная электротехника. М.: Энергоиздат, 1988. 352 с.
31. Проблемы вибрационного просвечивания земли. М.: Наука, 1977. 237 с.
32. Харкевич А.А. Линейные и нелинейные системы. М.: Наука, 1978. 566 с.
33. Деч Г. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа и z-преобразования: Пер. с нем. М.: Наука, 1971. 288 с.
34. Солитоны в действии: Пер. с англ. М.: Мир, 1981. 312 с.
35. Замышляев Б.В., Яковлев Ю.С. Динамические нагрузки при подводном взрыве. Л.: Судостроение, 1967. 387 с.
36. Подводные и подземные взрывы: Пер. с англ. М.: Мир, 1974. 414 с.
37. Гавриленко Т.П., Топчян М.С. //Прикл. мех. и техн. физика. 1966. № 4. С. 172—174.
38. Фурдуев А.В. Шумы океана. Акустика океана. М.: Наука, 1974. С. 615—692.
39. Мейер Е. Влияние воздушных пузырьков в воде на распространение звука. Некоторые вопросы прикладной акустики: Пер. с англ. М.: Воениздат, 1962. 368 с.
40. Кобринский А.Б., Кобринский А.А. Виброударные системы. М.: Наука, 1973. 591 с.
41. Бабицкий В.И. Теория виброударных систем. М.: Наука, 1978. 352 с.
42. Спринг М. Харрис, Чарльз И. Крид. Справочник по ударным нагрузкам: Пер. с англ. Л.: Судостроение, 1980. 359 с.
43. Подводный электровзрыв. Киев: Наукова думка, 1985. 116 с.
44. Дашук П.Н., Забейц С.Л., Комельков В.С. и др. Техника больших импульсных токов и магнитных полей. М.: Атомиздат, 1970. 472 с.
45. Электрический взрыв проводников: Пер. с англ. М.: Мир, 1965. 360 с.

К главе 4

1. Верещагин И.П., Левитов В.И., Мирзабекян Г.З. Основы электрогазодинамики дисперсных систем. М.: Энергия, 1974. 480 с.
2. Воробьев А.А., Руденко Н.С., Сметанин В.И. Техника искровых камер. М.: Атомиздат, 1978. 120 с.
3. Попов Б.Г., Веревкин В.Н., Бондарь В.А., Горшков В.И. Статическое электричество в химической промышленности. М.: Химия, 1977. 238 с.
4. Губкин А.Н. Электреты. М.: Наука, 1978. 191 с.
5. Тамм И.Е. Основы теории электричества. М.: Наука, 1966. 620 с.
6. Преображенский А.А. Магнитные материалы и элементы. М.: Высшая школа, 1976. 336 с.
7. Брехна Г. Сверхпроводящие магнитные системы: Пер. с англ. М.: Мир, 1976. 704 с.
8. Мирдель Г. Электрофизика: Пер. с нем. М.: Мир, 1972. 608 с.
9. Прикладная электрохимия/Под ред. Н.Т.Кудрявцева. М.: Химия, 1975. 551 с.
10. Мазанко А.Ф., Камарьян Г.М., Ромашин О.П. Промышленный мембранный электролиз. М.: Химия, 1989. 240 с.
11. Духин С.С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. Киев: Наукова думка, 1975. 246 с.
12. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 398 с.

13. Электротехнологические промышленные установки/Под ред. А.Д.Свенчанского. М.: Энергоатомиздат, 1982. 400 с.
14. Высокочастотный нагрев диэлектриков и полупроводников/А.В. Нетушил, Б.Я. Жуковецкий, В.Н. Кузин и др. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1959. 480 с.
15. Княжевская Г.С., Фирсова М.Г. Высокочастотный нагрев диэлектрических материалов. Л.: Машиностроение, 1980. 71 с.
16. Клинер Г. Сверхвысокие частоты: Пер. с нем. М.: Наука, 1969. 272 с.
17. Пчельников Ю.Н., Свиридов В.Т. Электроника сверхвысоких частот. М.: Радио и связь, 1981. 95 с.
18. Лебедев И.В. Техника и приборы сверхвысоких частот. Т. 1. М.: Высшая школа, 1970. 450 с.
19. Советов Н.М. Техника сверхвысоких частот. М.: Высшая школа, 1976. 184 с.
20. СВЧ-энергетика: Пер. с англ./Под ред. Э.Окресса. Т. 2. Применение энергии сверхвысоких частот в промышленности. М.: Мир, 1971. 272 с.
21. СВЧ-энергетика: Пер. с англ./Под ред. Э.Окресса. Т. 3. Применение энергии сверхвысоких частот в медицине, науке и технике. М.: Мир, 1971. 249 с.
22. СВЧ-энергетика: Пер. с англ./Под ред. Э. Окресса. Т. 1. Генерирование, передача, выпрямление. М.: Мир, 1971. 464 с.
23. Лобанов М.Н. Развитие советской радиолокационной техники. М.: Воениздат, 1982. 239 с.
24. Фельдштейн А.Л., Явич Л.Р., Смирнов В.П. Справочник по элементам волноводной техники. М.: Советское радио, 1967. 652 с.
25. Райцин Д.Г. Электрическая прочность СВЧ устройств. М.: Советское радио, 1977. 167 с.

К главе 5

1. Вавилов С.И. Собрание сочинений. Т. II. М.: Изд-во АН СССР, 1952. 577 с.
2. Брилл Т. Свет: Пер. с англ. М.: Мир, 1983. 304 с.
3. Козенин В.В., Усольцев И.Ф. Основы инфракрасной техники. М.: Машиностроение, 1985. 264 с.
4. Мирдель Г. Электрофизика: Пер. с нем. М.: Мир, 1972. 608 с.
5. Кутателадзе С.С. Основы теории теплообмена. Новосибирск: Наука, 1970. 659 с.
6. Квантовая электроника. М.: Советская энциклопедия, 1969. 432 с.
7. Пирс Д.Х. Квантовая электроника: Пер. с англ. М.: Мир, 1967. 136 с.
8. Ищенко Е.Ф., Климов Ю.М. Оптические квантовые генераторы. М.: Советское радио, 1968. 470 с.
9. Лоудон Р. Квантовая теория света: Пер. с англ. М.: Мир, 1976. 488 с.
10. Рэди Дж. Промышленные применения лазеров: Пер. с англ. М.: Мир, 1981. 638 с.
11. Легохов В.С., Устинов Н.Д. Мощные лазеры и их применение. М.: Советское радио, 1980. 112 с.
12. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов/Н.Н.Рыкалин, А.А.Углов, И.В.Зуев, А.Н.Кокори. Машиностроение, 1985. 496 с.
13. Ракобольская И.В. Ядерная физика. М.: Изд. МГУ, 1971. 295 с.
14. Шиллер Э., Гайзиг У., Паниер Э. Электронно-лучевая технология: Пер. с нем. М.: Энергия, 1980. 528 с.
15. Вендик О.Г., Горин Ю.М., Попов В.Ф. Корпускулярно-фотонная технология. М.: Высшая школа, 1984. 240 с.
16. Чепель А.В. Применение ускорителей электронов в радиационной химии. М.: Атомиздат, 1975. 151 с.
17. Рудой В.А., Путилов А.В. Радиационная технология за рубежом. М.: Энергоатомиздат, 1983. 61 с.
18. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Основные положения. М.: Наука, 1985. 374 с.
19. Барашенков В.С. Новые профессии тяжелых ионов. М.: Атомиздат, 1977. 121 с.

20. Гольдин В.А., Чистов Е.Д. Установки и аппараты радиационной технологии. М.: Энергоатомиздат, 1985. 185 с.
21. Радиационная технология и комплексные энергохимические производства/Н.П.Сыркус, Е.С.Старизный, В.А.Рудой, А.В.Путилов. М.: Атомиздат, 1980. 55 с.
22. Несмеянов А.Н. Радиохимия. М.: Химия, 1972. 591 с.
23. Брегер А.Х. Радиационно-химическая технология. Ее задачи и методы. М.: Атомиздат, 1979. 79 с.

К главе 6

1. Ходаков Г.С. Физика измельчения. М.: Наука, 1972. 307 с.
2. Логвиненко Д.Д., Шеляков О.П. Интенсификация технологических процессов в аппаратах с вихревым слоем. Киев: Техника, 1976. 144 с.
3. Шишков Н.И. и др. Расчет вибратора электромагнитного аппарата, предназначенного для образования агрессивных жидкостей//Химическое машиностроение. Вып. 31. Киев: Техника, 1980. 25 с.
4. Кафаров В.В., Дорохов И.М., Арутюнов С.Ю. Системный анализ процессов химической технологии. М.: Наука, 1985. 440 с.
5. Ермилов П.М. Диспергирование пигментов. М.: Химия, 1971. 299 с.
6. Берман Л. Ультразвук: Пер. с нем. М.: Издательский центр, 1957. 726 с.
7. Оборудование и технологические процессы с использованием электрогидравлического эффекта/Под ред. Г.А.Гулого. М.: Машиностроение, 1977. 320 с.
8. Аренков А.Б. Основы электрофизических методов обработки материалов. Л.: Машиностроение, 1967. 372 с.
9. Физические основы ультразвуковой технологии/Под ред. Л.Д.Розенберга. М.: Наука, 1970. 688 с.
10. Кунин Д., Левеншпиль О. Промышленное псевдооживление: Пер. с англ. М.: Химия, 1976. 447 с.
11. Лева М. Псевдооживление: Пер. с англ. М.: Гостехиздат, 1961. 400 с.
12. Плановский А.Н., Муштаев В.И., Ульянов В.М. Сушка дисперсных материалов в химической промышленности. М.: Химия, 1979. 287 с.
13. Сажин Б.С. Основы техники сушки. М.: Химия, 1984. 319 с.
14. Сыромятников Н.И., Васанова Л.К., Шиманский Ю.Н. Тепло- и массообмен в кипящем слое. М.: Химия, 1967. 176 с.
15. Членов В.А., Михайлов Н.В. Виброкипящий слой. М.: Наука, 1972. 343 с.
16. Степанов Е.М., Дьячков Б.Г. Ионизация в пламени и электрическом поле. М.: Металлургия, 1968. 312 с.
17. Ультразвук. М.: Советская энциклопедия, 1979. 400 с.
18. Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах. М.: Химия, 1983. 192 с.
19. Эмульсии: Пер. с англ./Под ред. Ф.Шермана. М.: Химия, 1972. 448 с.
20. Кардашев Г.А., Муслимов И.С., Салосин А.В.//Труды акустического института. Вып. VII. 1969. С. 177-181.
21. Кардашев Г.А., Михайлов П.Е. Теплообменные процессы и аппараты. М.: Машиностроение, 1973. 223 с.
22. Константинов Б.П. Гидродинамическое звукообразование и распространение звука в ограниченной среде. Л.: Наука, 1974. 144 с.
23. Пажи Д.Г., Галустов В.С. Основы техники распыливания жидкостей. М.: Химия, 1984. 254 с.
24. Варсонофьев В.А., Кольман-Иванов Э.Э. Вибрационная техника в химической промышленности. М.: Химия, 1985. 240 с.
25. Колесниченко А.Ф. Технологические МГД-установки и процессы. Киев: Наукова думка, 1980. 190 с.
26. Веригин Н.Н., Деинских Е.В.//Теоретические основы химической технологии. 1974. Т. 8. № 4. С. 585-589.

27. Прохоренко П.П., Дежунов Н.В., Коновалов Г.Е. Ультразвуковой капиллярный эффект. Минск.: Наука и техника, 1981. 135 с.
28. Кардашев Г.А., Соболев В.Д., Чураев Г.В., Шаталов А.Л. // Колл. журн. 1976. Т. XXXVIII, № 3. С. 461-466.
29. Агранат Б.А., Дубровин М.Н., Хаевский Н.Н., Эскин Г.И. Основы физики и техники ультразвука. М.: Высшая школа, 1987. 352 с.
30. Стретт Дж.В. (Лорд Рэлей). Теория звука: Пер. с англ. Т. II. М.: Гостехтеориздат, 1955. 475 с.
31. Медников Е.П. Акустическая коагуляция и осаждение аэрозолей. М.: Изд. АН СССР, 1963. 263 с.
32. Фукс Н.А. Механика аэрозолей. М.: Изд. АН СССР, 1956. 351 с.
33. Широкова Н.Л. Физические основы ультразвуковой технологии. М.: Наука, 1970. С. 641-680.
34. Лычников Д.С., Мартынов Г.А.//ДАН СССР. 1966. Т. 167. № 4. С. 855-857.
35. Малков М., Данилов И. Криогеника. М.: Знание, 1970. 44 с.
36. Сандуляк А.В. Очистка жидкостей в магнитном поле. Львов: Вища школа, 1984. 166 с.
37. Мартыненко А.Г., Коноплев В.П., Ширяева Г.П. Очистка нефтепродуктов в электрическом поле постоянного тока. М.: Химия, 1974. 87 с.
38. Грановский М.Г., Лаеров И.С., Смирнов О.В. Электрообработка жидкостей. Л.: Химия, 1976. 215 с.
39. Рубинов И.Б., Бортников Ю.С. Электрогазодинамика. М.: Атомиздат, 1971. 167 с.
40. Кирко Г.Е.//Магнитная гидродинамика. 1978. № 4. С. 30-32.
41. Басов Н.И., Любартович С.А., Любартович В.А. Виброформование полимеров. Л.: Химия, 1979. 160 с.
42. Гончаревич И.Ф., Урьев Н.Б., Талейский М.А. Вибрационная техника в пищевой промышленности. М.: Пищевая промышленность, 1977. 278 с.
43. Лодж А. Эластичные жидкости: Пер. с англ. М.: Наука, 1969. 463 с.
44. Дейвис Р.М. Волны напряжения в твердых телах: Пер. с англ. М.: Издательский центр, 1961. 103 с.
45. Кристенсен Р. Введение в теорию вязкоупругости: Пер. с англ. М.: Мир, 1974. 338 с.
46. Руденко О.В., Солуян С.И. Теоретические основы нелинейной акустики. М.: Наука, 1975. 287 с.
47. Мицкевич А.М.//Акустический журн. 1967. Т. XIII. Вып. 3. С. 411-416.
48. Нагаев Р.Ф. Периодические режимы вибрационного перемещения. М.: Наука, 1978. 160 с.
49. Вибрации в технике: Справочник. Т. 4. Вибрационные процессы и машины/Под ред. Э.Э.Лавендела. М.: Машиностроение, 1981. 509 с.

К главе 7

1. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. Пер. с нем. М.: Наука, 1986. 205 с.
2. Магусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М.: Химия, 1968. 304 с.
3. Чалмерс Б. Теория затвердевания: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1968. 188 с.
4. Архангельский М.Е., Статников Ю.Г. Диффузия в гетерогенных системах. Физические основы ультразвуковой технологии. М.: Наука, 1970. С. 515-578.
5. Тодес О.М., Себалло В.А., Гольцикер А.О. Массовая кристаллизация из растворов. Л.: Химия, 1984. 232 с.
6. Колмогоров А.Н.//Изв. АН СССР. Сер. матем. 1937. № 3. С. 355.
7. Образцов В.И., Согник Б.Ф.//Акустика и ультразвук. 1966. № 1. С. 21-26.
8. Хиклинг Р.//Теор. осн. инж. расч. 1966. № 1. С. 180-187.
9. Квистин А.П. Влияние ультразвука на кинетику кристаллизации. М.: Изд. АН СССР, 1962. 108 с.

10. Кардашев Г.А., Салосин А.В., Манукян С.Г., Соловьев А.В. // Колл. журн. 1987. № 1. С. 154–157.

11. Фукс Н.А. Механика аэрозолей. М.: Изд. АН СССР, 1955. 351 с.

12. Левин В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: ГИФМИ, 1959. 700 с.

13. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. 407 с.

14. Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах. М.: Химия, 1983. 192 с.

15. Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д. Растворение твердых веществ. М.: Химия, 1977. 268 с.

16. Громов В.В. Влияние ионизирующего излучения на кинетику растворения твердых тел. М.: Атомиздат, 1976. 126 с.

17. Федоткин И.М., Фирисюк В.Ф. Интенсификация теплообмена в аппаратах химических производств. Киев: Техника, 1971. 215 с.

18. Накоряков В.Е., Бурдуков А.П., Болдарев А.М., Терлеев П.Н. Теплообмен в звуковом поле. Новосибирск, 1970. 253 с.

19. Бузник В.М. Интенсификация теплообмена в судовых установках. Л.: Судостроение, 1969. 364 с.

20. Галицкий Б.М., Рыжов Ю.А., Якуш Е.В. Тепловые и гидродинамические процессы в колеблющихся потоках. М.: Машиностроение, 1977. 256 с.

21. Федоткин И.М. Интенсификация технологических процессов. Киев: Вища школа, 1979. 343 с.

22. Казаткин А.А. // Акустика и ультразвуковая техника. 1969. № 3. С. 49–53.

23. Шептун В.М., Кутепов А.М., Булатов М.А., Сидоров Н.Н. // Теор. основы химической технологии. 1980. Т. XIV. № 5. С. 764–767.

24. Несис Е.И. Кипение жидкостей. М.: Наука, 1973. 280 с.

25. Бергман Л. Ультразвук. Пер. с нем. М.: Издательство, 1957. 726 с.

26. Степанов Е.М., Дьячков Б.Г. Ионизация в пламени и электрическом поле. М.: Металлургия, 1968. 311 с.

27. Болога М.К., Смирнов Г.Ф., Дидковский А.Б., Климов С.М. Теплообмен при кипении и конденсации в электрическом поле. Кишинев: Штиинца, 1987. 234 с.

28. Бугков В.В., Вишняков В.В. Процессы и аппараты с использованием электрических полей. М.: НИИТЭХИМ, 1982. 48 с.

29. Кардашев Г.А., Шаталов А.Л., Салосин А.В. // Электронная обработка материалов. 1980. № 2. С. 39–41.

30. Бугай А.И., Кононов А.Б., Мироненко В.Л., Терещенко А.Л. // Электронная обработка материалов. 1977. № 6. С. 50–53.

31. Самохин А.А. // Тр. ИОФАН. 1988. Т. 13. С. 3–98.

32. Лыков А.В. Теория сушки. М.: Энергия, 1968. 471 с.

33. Сажин Б.С. Основы техники сушки. М.: Химия, 1984. 319 с.

34. Планоеский А.Н., Муштаев В.И., Ульянов В.Ш. Сушка дисперсных материалов в химической промышленности. М.: Химия, 1979. 287 с.

35. Членов В.А., Михайлов Н.В. Виброкипящий слой. М.: Наука, 1977. 343 с.

36. Борисов Ю.Я., Гынкина Н.М. Акустическая сушка. Физические основы ультразвуковой технологии. М.: Наука, 1970. С. 579–640.

37. Кардашев Г.А., Михайлов П.Е., Юрченко Ю.Б. // Теорет. основы химической технологии. 1972. Т. VI. № 4. С. 633–636.

38. Пурмал М.Я. // Электронная обработка материалов. 1978. № 2. 46–47.

39. Нетушил А.В., Жуховицкий Б.Я., Кузин В.Н. и др. Высокочастотный нагрев диэлектриков и полупроводников. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1959. 480 с.

40. Пошнер Г. Нагрев энергией сверхвысоких частот: Пер. с англ. М.: Энергия, 1968. 311 с.

41. Рогов И.А., Некрутман С.В., Лысов Г.В. Техника сверхвысокочастотного нагрева пищевых продуктов. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. 194 с.

42. Архангельский Ю.С., Девяткин И.И. Сверхвысокочастотные нагревательные установки для интенсификации технологических процессов. Изд. Саратовского университета, 1983. 140 с.

43. Гудков О.И., Меиц М.С. Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М.: Наука, 1974. 61 с.

44. Кардашев Г.А., Шаталов А.Л., Симачев А.В. Конструирование, исследование машин, аппаратов и реакторов химической техники. Изд. МИХМ, 1986. С. 117–119.

45. Мустяца В.Т. Тепло- и массообмен во влажных материалах в электрических полях высокой частоты. Кишинев: Штиинца, 1985. 63 с.

46. Пчельников Б.М., Свиридов В.Т. Электроника сверхвысоких частот. М.: Радио и связь, 1981. 98 с.

Главе 8

1. Шапаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высшая школа, 1980. 352 с.

2. Суриц А.Л. Плазмохимические процессы и аппараты. М.: Химия, 1989. 304 с.

3. Туманов Ю.Н. Электротермические реакции в современной химической технологии и металлургии. М.: Энергоиздат, 1981. 232 с.

4. Крапивина С.А. Плазмохимические технологические процессы. Л.: Химия, 1981. 248 с.

5. Еремин Е.М. Элементы газовой электрохимии. М.: Изд. МГУ, 1968. 212 с.

6. Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И., Вурзель Ф.Б. Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975. 304 с.

7. Райзер Ю.П. Лазерная искра и распространение разрядов. М.: Наука, 1974. 240 с.

8. Дубяга В.П., Перепелкин Л.Л., Катаевский Е.Е. Полимерные мембраны. М.: Химия, 1981. 231 с.

9. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984. 224 с.

10. Батенин В.М., Климовский И.И., Лысов Г.В., Троицкий В.Н. СВЧ-генераторы плазмы: физика, техника, применение. М.: Энергоатомиздат, 1988. 224 с.

11. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. Кн. II. М.: Пер. с англ. Издательство, 1962. 1148 с.

12. Даниэльс Ф., Альберти Р. Физическая химия: Пер. с англ. М.: Высшая школа, 1967. 713 с.

13. Грэнвалд Э., Дивер Д., Ким Ф. Мощная инфракрасная лазерохимия: Пер. с англ. М.: Мир, 1981. 135 с.

14. Заре Р., Бернштейн Р. Физика за рубежом: Пер. с англ. М.: Мир, 1982. С. 90–117.

15. Летохов В.С. Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах. М.: Наука, 1983. 408 с.

16. Дьюли У. Лазерная технология и анализ материалов: Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 502 с.

17. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. М.: Наука, 1986. 440 с.

18. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987. 448 с.

19. Рудой В.А., Путилов А.В. Радиационная технология за рубежом. М.: Энергоатомиздат, 1982. 59 с.

20. Джагапанян Р.В., Емельянов В.И. Технология радиационно-химических процессов в газовой фазе. М.: Энергоиздат, 1982. 36 с.

21. Верещинский И.В., Пикаев А.К. Введение в радиационную химию. М.: Изд. АН СССР, 1963. 407 с.

22. Марулис М.А. Основы звукохимии. М.: Высшая школа, 1984. 272 с.

23. Бергман Л. Ультразвук: Пер. с англ. М.: Издательство, 1957. 726 с.

24. Эльпинер И.Е. Ультразвук. Физико-химическое и биологическое действие. М.: Физматиздат, 1963. 420 с.
25. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986. 298 с.
26. Прикладная электрохимия/Под ред. Н.Т.Кудрявцева. М.: Химия, 1975. 552 с.
27. Шаповал Г.С., Липатова Т.Э. Электрохимическое инициирование полимеризации. Киев: Наукова думка, 1977. 235 с.
28. Гинберг А.М., Федотова Н.Я. Ультразвук в гальванотехнике. М.: Металлургия, 1969. 208 с.
29. Кочергин С.М., Веселова Г.Я. Электроосаждение металлов в ультразвуковом поле. М.: Высшая школа, 1964. 111 с.
30. Павлов В.Н., Фиошин М.Я. Электросинтез органических соединений. М.: Наука. 1971. 142 с.
31. Рабек Я. Экспериментальные методы в фотофизике и фотохимии. Т. 2. Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 1150 с.
32. Рэмби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров: Пер. с англ. М.: Мир, 1978. 675 с.
33. Мосичев М.С., Складнев А.А., Котов В.Б. Общая технология микробиологических производств. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. 263 с.
34. Джагацпаян Р.В., Косоротов В.П., Филиппов М.Т. Введение в радиационно-химическую технологию. М.: Атомиздат, 1979. 228 с.
35. Кузенбаев К.К., Мучка В., Сокольский Д.В. Радиационный катализ. Алма-Ата: Наука, 1987. 159 с.
36. Колодыркин Я.М.//Радиационная химия и технология материалов и полимеров. Киев: Наукова думка, 1985. С. 5-13.
37. Иванов В.С. Радиационная химия полимеров. Л.: Химия, 1988. 320 с.

Производственное издание

Кардашев Генрих Арутюнович

**ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ
ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

Редактор Л.В. Швыркова

Художественный редактор Л.А. Леонтьева

Корректоры Т.С. Васина, Н.А. Иванова

Набор выполнен в издательстве
на наборно-печатающей технике

ИБ 2220

Подписано в печ. 16.11.90. Формат бумаги 60x88 1/16

Бумага офсетная № 2. Гарнитура Пресс-Роман

Печать офсетная. Усл. печ. л. 12,74. Усл. кр.-отт. 12,99

Уч.-изд. л. 14,31. Тираж 2900. Заказ № 3780

Цена 75 к.

Ордена "Знак Почета" издательство "Химия"

107076, Москва, Стромьинка, 21, корп. 2

Московская тип. № 9 НПО "Всесоюзная книжная палата"

Госкомпечати СССР,

109033, Москва, Волочаевская ул., дом 40