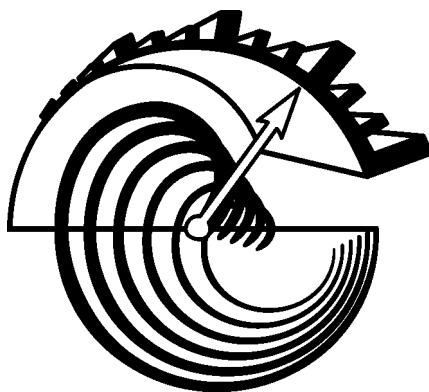


ISSN2304-1943

ЮЖНО-СИБИРСКИЙ НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 3(31) • июнь



**SOUTH-SIBERIAN
SCIENTIFIC BULLETIN**

ЮЖНО-СИБИРСКИЙ НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК

ISSN2304-1943

№ 3 (3 1)

ИЮНЬ
2020

научно-технический журнал

Издается с июля 2012 года

Выходит четыре раза в год

УЧРЕДИТЕЛИ:	ООО «Малое инновационное предприятие «Политех» (издатель) ООО «Центр ультразвуковых технологий АлтГТУ» Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН
РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:	Гл. редактор: Бухтияров В.И., академик РАН Члены редакционной коллегии: Сысолятин С.В., д.х.н., профессор, член-корреспондент РАН Кильдеева Н.Р., д.х.н., профессор Блазнов А.Н., д.т.н., доцент Абанин В.А., д.т.н., профессор Анисимов И.И., д.т.н., профессор Загидуллин С.Х., д.т.н., профессор Лямкин А.И., д.ф.-м.н., профессор Ленский М.А., к.х.н., доцент Аверьянова Е.В., к.х.н., доцент Певченко Б.В., к.т.н., доцент Куперштох А.Л., д.ф.-м.н., доцент Лапко В.А., д.т.н., профессор Кочетов Ю.А., д.ф.-м.н., профессор Удодов В.Н., д.ф.-м.н., профессор Потатуркин О.И., д.т.н., профессор Пальчиков Е.И., д.т.н., профессор Хмелев В.Н., д.т.н., профессор Петров Е.А., д.т.н., профессор Шалунов А.В., д.т.н., доцент
РЕДАКЦИЯ:	Ответственный секретарь: Голых Р.Н. Редактор: Стародубцева С.В. Компьютерный дизайн: Вохмин А.А.
АДРЕС РЕДАКЦИИ:	659305, г. Бийск, ул. Трофимова, д. 27, каб. 301Б Тел./факс: +7 (3854) 432450 Internet: http://s-sibsb.ru E-mail: info@s-sibsb.ru

© МИП «Политех», 2018

ВЛИЯНИЕ ПЕРКОЛЯЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В МОДЕЛИ КВАЗИОДНОМЕРНОГО ИЗИНГОВСКОГО МАГНЕТИКА

Д.В. Спирин^{1,2}, А.Н. Таскин¹, В.Н. Удодов²

¹ Хакасский технический институт – филиал ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Абакан

² Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова, г. Абакан

В последние десятилетия синтезированы одномерные (квазиодномерные) изинговские магнитные соединения, на которых основаны новые перспективные материалы.

В работе рассмотрены перколяционные эффекты в модели одномерного изинговского магнетика конечного нанометрового размера с граничными условиями – оборванные концы. В модели учтено взаимодействие с внешним магнитным полем, ближнее взаимодействие узлов, взаимодействие вторых и третьих соседей, а также четырехчастичное взаимодействие. Для моделирования фазового перехода использовался алгоритм Метрополиса. Рассмотрены два варианта локализации немагнитной примеси: с подвижными и фиксированными примесями (замороженные примеси). Для подвижных примесей в алгоритм Метрополиса заложена возможность перемещения немагнитных узлов вдоль цепочки. Во втором варианте при формировании начальных конфигураций немагнитные примеси принимают в магнетике случайные постоянные равновероятные позиции. Показано, что наличие немагнитных узлов приводит к ослаблению корреляции внутри цепочки и магнетик разбивается на несколько несвязанных магнитным взаимодействием частей. Доля магнитных атомов, при которой магнетик разбивается на две некоррелирующие части, является аналогом порога протекания в перколяционной задаче узлов. Радиус протекания соответствует самому дальнему ненулевому взаимодействию. В работе показано наличие связи между порогом протекания и зависимостями времени релаксации фазового перехода ферромагнетик – антиферромагнетик от доли немагнитных примесей в модели одномерного изинговского магнетика с фиксированными (замороженными) немагнитными примесями. В случае свободных магнитных примесей показано отсутствие четкой связи между порогом протекания и зависимостями времени релаксации.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, магнитные фазовые переходы, ферромагнетики, антиферромагнетики, одномерные наноматериалы, перколяция.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование низкоразмерного магнетизма – важная задача материаловедения и моделирования наноматериалов. Экспериментальный интерес к этой проблеме связан с необычными магнитными свойствами органических соединений, ферромагнитных пленок, мультислоев и поверхностей, и с другими исследованиями [1, 2]. Особый класс низкоразмерных магнитных систем с локальными моментами – квазиодномерные соединения, содержащие цепочки магнитных атомов со слабым мецепочечным обменом. Экспериментальные измерения в квазиодномерных наноматериалах представляют большие трудности, что делает необходимым на первом этапе компьютерное моделирование процессов в таких материалах [3, 4].

Интерес к малым системам вызван тем, что наноразмерные системы обладают уникальной структурой и свойствами, многие из которых имеют фундаментальный и практический интерес, а именно, открываются перспективы улучшения существующих и создания принципиально новых конструктивных и функциональных материалов. В наноструктурных материалах часто изменяются фундаментальные,

обычно структурнонечувствительные характеристики, такие как упругие модули, температуры Кюри и Дебая, намагниченность насыщения, а также наблюдаются особенности фазовых превращений [1, 2]. Магнитные свойства наноразмерных материалов не описываются моделями первого приближения (традиционная модель Изинга, Гейзенберга и т.д.). Поэтому в исследованиях наноструктур используются модели, учитывающие усложняющие факторы, присущие реальным системам [3, 4]. Строгое исследование таких моделей на основе микроскопических гамильтонианов методами современной теоретической физики – задача чрезвычайно сложная. К тому же, реальные магнитные материалы содержат немагнитные примеси, что дополнительно усложняет задачу. Все выше перечисленное приводит к необходимости использования методов численного моделирования для исследования, в частности, низкоразмерных магнитных систем [3, 4]. В настоящей работе создана компьютерная модель и изучено влияние немагнитных примесей на критическую динамику квазиодномерного изинговского наноматериала.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В модифицированной модели одномерного изинговского наномангнетика с граничными условиями – оборванные концы учитываются ближнее взаимодействие (обменный интеграл j_1), взаимодействие вторых (j_2) и третьих соседей (j_3), а также четырехчастичное взаимодействие (j_4). Таким образом, учитываются все возможные магнитные взаимодействия в пределах четырех соседних узлов и гамильтониан имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{E} = & -h \sum_{i=1}^N s_i - j_1 \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1} - j_2 \sum_{i=1}^{N-2} s_i s_{i+2} - \\ & - j_3 \sum_{i=1}^{N-3} s_i s_{i+3} - j_4 \sum_{i=1}^{N-4} s_i s_{i+1} s_{i+2} s_{i+3}, \end{aligned} \quad (1)$$

где N – количество узлов в одномерном магнетике (размер системы); i – номер узла; s_i – проекция безразмерного вектора спинового магнитного момента i -го узла на ось z , вдоль которой направлена напряженность внешнего магнитного поля; h – энергия взаимодействия узла с внешним магнитным полем.

Удобно выразить гамильтониан через энергию взаимодействия ближайших соседей $E = \varepsilon/|j|$, тогда

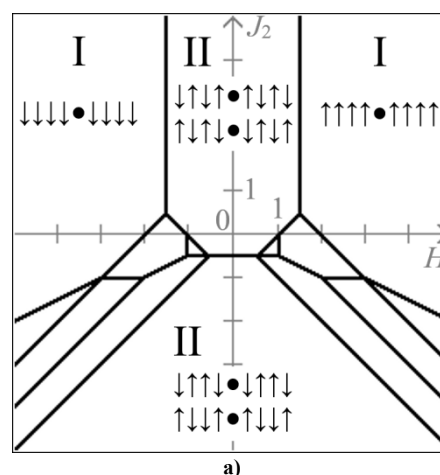
$$E = -H \sum_{i=1}^N s_i \pm \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1} - J_2 \sum_{i=1}^{N-2} s_i s_{i+2} - J_3 \sum_{i=1}^{N-3} s_i s_{i+3} - J_4 \sum_{i=1}^{N-4} s_i s_{i+4} s_{i+2} s_{i+3}. \quad (2)$$

Если энергия взаимодействия ближайших соседей положительна, то перед вторым слагаемым в гамильтониане ставится знак « $-$ », если отрицательна, то знак « $+$ ». В настоящей работе конечное состояние системы соответствует антиферромагнитной фазе ($j_1 < 0$), а начальная ферромагнитная фаза достигается включением большого внешнего магнитного поля ($|H| > 2$). Для моделирования фазового перехода использовался алгоритм Метрополиса [3], который учитывает влияние температуры T на процесс. Удобно использовать приведенную температуру $\Theta = kT/|j_1|$ (k – постоянная Больцмана).

Немагнитные примеси занимают место в узлах и размер системы складывается из количества немагнитных (N_a) и магнитных (N_m) узлов. В модели магнетика с переменной локализацией немагнитной примеси в алгоритм Метрополиса заложена возможность перемещения немагнитных узлов вдоль цепочки. Если по ходу алгоритма случайно выбранный i -й узел является немагнитным, то с вероятностью 0,5 он перемещается влево ($i - 1$) или вправо ($i + 1$) по цепочке. При этом магнитный узел, место которого заняла примесь, перемещается на ее место. Крайние узлы перемещаются только внутри магнетика.

В модели с фиксированным положением немагнитной примеси при формировании начальных конфигураций для параллельных реализаций алгоритма Метрополиса немагнитные примеси принимают в наномagnetике случайные равновероятные позиции. После этого в течение всего процесса положение примесей не меняется, что соответствует низким температурам («замороженные» примеси). Таким образом, в магнетике изменяются только направления спинов магнитных узлов в соответствии с алгоритмом Метрополиса.

Энергия магнитной конфигурации зависит от расположения немагнитных узлов, следовательно, в модели с фиксированными немагнитными примесями, даже начальные ферромагнитные конфигурации с большой вероятностью не имеют одинаковой энергии. Это приводит к резкому росту вариантов диаграмм основных состояний (без примесей количество вариантов равно единице, с фиксированными примесями – $N!/(N_a! \cdot N_m!)$). На рисунке 1 приведены две диаграммы основных состояний, отличающиеся положением немагнитной примеси на один узел. В связи с резким ростом вариантов количества диаграмм были построены диаграммы основных состояний для наиболее вероятных расположений примесей. Их анализ показал, что фазовый переход ферромагнетик – антиферромагнетик возможен для любого размера системы и количества немагнитных примесей до $N_a = N-2$.



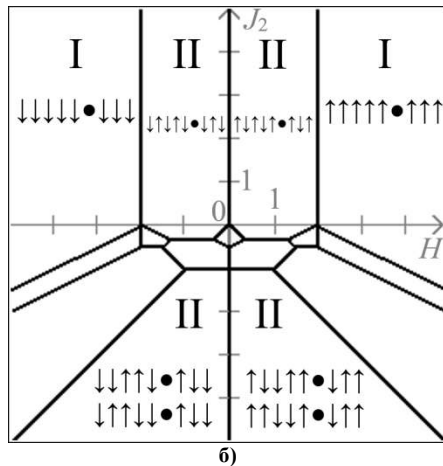


Рис. 1. Диаграммы основных состояний в осях J_2 - H . $N = 9$, $N_a = 1$, $j_1 < 0$, $J_3 = J_{1-4} = 0$; а) примесь занимает пятый узел, б) примесь занимает шестой узел; I – ферромагнитная фаза, II – антиферромагнитная фаза

Учет только ближайшего взаимодействия j_1 соответствует единичному радиусу протекания $R = 1$. При таком радиусе один немагнитный узел разбивает магнетик на две не коррелирующие части, а в теории перколяции – прекращается протекание. Тогда порог протекания N_{ac} , выраженный через количество немагнитных узлов, равен единице ($N_{ac} = 1$). На рисунке 2 представлен график зависимости времени релаксации, выраженного в шагах Монте-Карло, от количества немагнитных узлов для различных размеров магнетика при приведенной температуре 0,5 (модель с фиксированными примесями). При увеличении числа немагнитных узлов время релаксации убывает. На пороге протекания ($N_{ac} = 1$) имеется небольшой излом кривой времени релаксации τ . При увеличении температуры излом становится менее заметным.

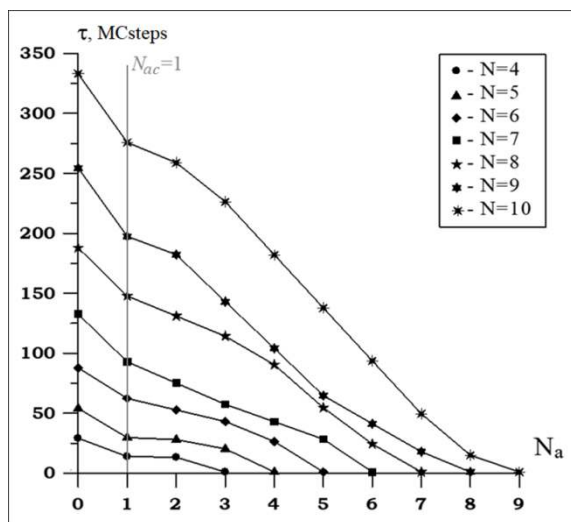


Рис. 2. Зависимость времени релаксации τ от количества немагнитных примесей N_a . $\Theta = 0,5$, $H = 0$, $j_1 < 0$, $J_2 = J_3 = J_{1-4} = 0$

Ненулевая энергия взаимодействия вторых соседей J_2 соответствует радиусу протекания, равному двум. Значения порога, соответствующего такому радиусу протекания, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Порог протекания для радиуса, равного двум

N	N_{ac}	N	N_{ac}
4	2,500	8	3,179
5	2,700	9	3,321
6	2,867	10	3,457
7	3,029		

На рисунке 3 значениям порога протекания соответствуют вертикальные линии. Из графика следует, что до порога протекания время релаксации магнитного перехода в модели с фиксированными примесями медленно растет, а после порога быстро убывает, причем близко к порогу наблюдается максимум кривой времени релаксации. Так как взаимодействие ближайших соседей не нулевое, то имеется излом (минимум) времени релаксации и на пороге протекания для $R = 1$.

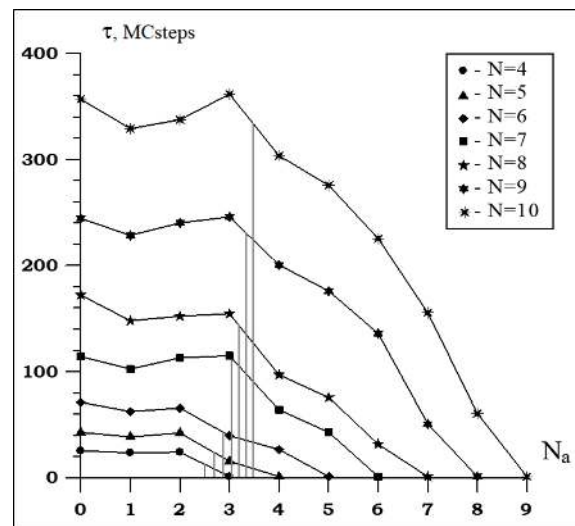


Рис. 3. Зависимость времени релаксации τ от количества немагнитных примесей N_a . $\Theta = 0,5$, $H = 0$, $j_1 < 0$, $J_2 = 0,5$, $J_3 = J_{1-4} = 0$.

Учет взаимодействия третьих соседей и многочастичного взаимодействия соответствует радиусу протекания, равному трем $R = 3$. Соответствующие значения порога представлены в таблице 2, а также отмечены на рисунке 4 вертикальными линиями.

Табл. 2. Порог протекания для радиуса протекания, равного трем

N	N_{ac}	N	N_{ac}
4	3,500	8	4,857
5	3,900	9	5,155
6	4,200	10	5,448
7	4,543		

Как в случае ненулевого взаимодействия третьих соседей (рис. 3), так и в случае ненулевого

многочастичного взаимодействия влияние немагнитных примесей на зависимость времени релаксации

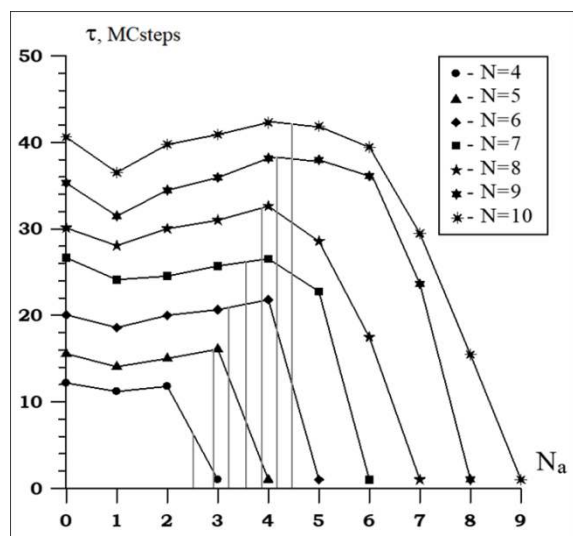


Рис. 4. Зависимость времени релаксации τ от количества немагнитных примесей N_a
 $\Theta = 1, H = 0, j_1 < 0, J_3 = 0,3, J_2 = J_{1-4} = 0$

гично учету взаимодействия вторых соседей – имеется излом кривой времени релаксации и на пороге протекания для $R = 1$ (так как $j_1 < 0, |j_1| > J_3$ и $|j_1| > J_{1-4}$). Далее при увеличении размеров магнетика время релаксации медленно растёт и после порога протекания для $R = 3$ быстро убывает. Отметим, что для четырехчастичного взаимодействия рост времени релаксации до порога выражен слабее.

Для определения возможности перехода ферромагнетик – антиферромагнетик в модели наномангнетика с подвижными примесями, а также для определения начальных конфигураций в алгоритме Метрополиса были построены диаграммы основных состояний. Из них следует, что такой переход возможен, при любом числе немагнитных узлов до $N_a \leq N-2$. Наличие одного немагнитного узла увеличивает количество областей (фаз) на диаграммах, но дальнейшее увеличение числа немагнитных узлов приводит к уменьшению количества фаз.

При подвижных примесях и учёте только ближайшего взаимодействия j_1 для общего количества узлов больше семи и приведённой температуры больше единицы на графике зависимости времени релаксации от количества немагнитных примесей вблизи порога имеется минимум. Для количества узлов меньше семи имеющийся на кривой максимум смещается влево и подавляет минимум.

Учет взаимодействия вторых соседей ($J_2 \geq 0,5$) приводит к отсутствию минимумов в зависимостях времени релаксации от количества подвижных примесей. Кривые времени релаксации имеют максимум в окрестности порога протекания, но

точного соответствия между положением максимума и порогом протекания не наблюдается. Подобные слабые перколяционные эффекты наблюдаются при учете энергии взаимодействия третьих соседей и многочастичного взаимодействия. Таким образом, для подвижных примесей, что соответствует достаточно высоким температурам, перколяционные эффекты, связанные с немагнитными примесями, выражены гораздо слабее, чем для «замороженных» примесей. Расчеты проводились для приведенной температуры до $\Theta = 2$, следует заметить, однако, что из-за значений обменного интеграла (магнитная энергия взаимодействия ближайших соседей) даже одинаковая приведенная температура для подвижных примесей может соответствовать значительно более высоким температурам, чем для «замороженных» примесей. И последнее замечание. Такая «высокая» температура $\Theta = 2$ не приводит к плавлению кристалла, поскольку стабильность решетки обеспечивается, в основном, значительно более мощными электрическими силами (которые в явном виде не учитываются в нашей модели). $\Theta = 2$ может соответствовать температурам 30-60 К.

Остановимся на выборе максимального размера рассмотренных моделей из 10 узлов. Это ограничение не является принципиальным. При большем размере модели результаты по времени релаксации принципиально не изменятся, однако на диаграммах основных состояний возникнет много «экзотических» фаз, которые пока не наблюдаются экспериментально. Поэтому на данном этапе логично ограничиться 10 узлами. Подчеркнем также, что при моделировании учитываются все возможные конфигурации, то есть задача в рамках модели со сложным взаимодействием решается строго.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование диаграмм основных состояний модельного одномерного изинговского наномангнетика с учетом немагнитных примесей показало, что переход ферромагнетик – антиферромагнетик возможен при любом числе немагнитных примесей до $N_a \leq N-2$, причём как для модели с фиксированными (замороженными) примесями, так и для модели с подвижными примесями.

При фиксированном положении примесных атомов, что соответствует низким температурам, в одномерном изинговском наномангнетике проявляются перколяционные эффекты. При всех рассмотренных взаимодействиях время релаксации до порога протекания, соответствующего наибольшему радиусу протекания, растет, а после порога убывает. Что говорит о разной динамике фазового магнитного перехода до порога протекания и после (при большой концентрации немагнитных примесей).

В модели одномерного изинговского наномангнетика с перемещающейся немагнитной примесью перколяционные эффекты при значительном влиянии примесей на время релаксации проявляются слабо и неоднозначно.

Выражаем благодарность Рецензенту за замечания, которые способствовали улучшению статьи.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Республики Хакасия в рамках научного проекта №18-41-190003.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Носкова, Н.И. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы [текст] / Н.И. Носкова, Р.Р. Мулюков. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 279 с.
2. Ермаков, А.Е. Структура и магнитные свойства нанокристаллического антиферромагнетика CuO и NiO / А.Е. Ермаков, А.А. Мысик, А.В. Королёв // Проблемы нанокристаллических материалов. – 2002. – С. 380–390.
3. Дзюба, Ж.В. Влияние взаимодействия на критический индекс теплоемкости 1D изинговского ферромагнетика, замкнутого в кольцо / Ж.В. Дзюба, Д.В. Спирин, Удодов В.Н. // Письма о материалах. – 2017. – Т.7, № 3, С. 303–306.
4. Дзюба, Ж.В. Критический индекс восприимчивости 1D-изинговского ферромагнетика, замкнутого в кольцо / Ж.В. Дзюба, В.Н. Удодов // Физика твердого тела. – 2018. – Т.60. – вып. 7. – С. 1318–1320. DOI: 10.21883/FTT.2018.07.46115.238

Спирин Дмитрий Владимирович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры прикладной информатики, математики и естественнонаучных дисциплин, Хакасский технический институт – филиал Сибирского федерального университета, доцент кафедры программного обеспечения вычислительной техники и автоматизированных систем, Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова (3902) 225355, e-mail: dvspirini@mail.ru.

Таскин Андрей Николаевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры прикладной информатики, математики и естественнонаучных дисциплин, Хакасский технический институт – филиал Сибирского федерального университета, (3902) 225355, e-mail: mied2011@mail.ru.

Удодов Владимир Николаевич – доктор физ.-мат. наук, профессор, профессор кафедры производственных технологий и техносферной безопасности, Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова, 8(923)395-62-52. e-mail: udodov@khsu.ru.

INFLUENCE OF PERCOLATION EFFECTS ON RELAXATION PROCESSES IN MODEL OF QUASI-ONE-DIMENSIONAL ISING MAGNETICS

D.V. Spirin¹², A.N. Taskin¹, V.N. Udodov²

¹ *Khakas technical institute – affiliate of Siberian federal university, Abakan.*

² *Katanov Khakas state university, Abakan.*

In recent decades, one-dimensional (quasi-one-dimensional) Ising magnetic compounds have been synthesized, on which new promising materials are based.

Percolation effects are considered in the model of a one-dimensional Ising magnet of finite nanometer size with boundary conditions - dangling ends. The model takes into account interaction with an external magnetic field, near-site interaction of nodes, interaction of second and third neighbors, as well as four-particle interaction. To model the phase transition, the Metropolis algorithm was used. Two options for the localization of a nonmagnetic impurity are considered: with mobile impurities and with fixed impurities (frozen impurities). For mobile impurities, the Metropolis algorithm contains the possibility of moving non-magnetic nodes along the chain. In the second variant, when the initial configurations are formed, nonmagnetic impurities in the magnet take random constant equiprobable positions. It is shown that the presence of non-magnetic nodes leads to a weakening of the correlation inside the chain and the magnet breaks up into several parts unconnected by magnetic interaction. The fraction of nonmagnetic atoms, in which the magnet is divided into two non-correlating parts, is an analogue to the percolation threshold in the percolation site problem. The percolation radius corresponds to the farthest nonzero interaction. The paper shows the existence of a relationship between the percolation threshold and the dependences of the relaxation time of the ferromagnet - antiferromagnet phase transition on the fraction of nonmagnetic impurities in the model of a one-dimensional Ising magnet with fixed (frozen) nonmagnetic impurities. In the case of mobile magnetic impurities, the absence of a clear connection between the percolation threshold and the dependences of the relaxation time is shown.

Index terms: *computer modelling, magnetic phase transitions, ferromagnets, antiferromagnets, one-dimensional nanomagnets, percolation.*

REFERENCES

1. Noskova, N.I. and R.R. Mulykov. Submicrocrystalline and nanocrystalline metals and alloys. Yekaterinburg: Ural Branch of RAS, 2003.
2. Ermakov, A.E., A.A. Mysik and A.V. Korolev. "Structure and magnetic properties of the nanocrystalline antiferromagnet CuO and NiO", *The problems of nanocrystalline materials*, pp. 380–390, 2002.
3. Dzyuba, Zh.V., D.V. Spirin and V.N. Udodov "Effect of Interaction on the Critical Exponent of Heat Capacity of 1D Ising Ferromagnet Closed in a Ring". *Letters on Materials*, vol. 7, no. 3, pp. 303–306, 2017.
4. Dzyuba, Zh.V. and V.N. Udodov. "Susceptibility Critical Exponent of a 1D Ising Ring-Type Ferromagnetic". *Physics of the Solid State*, vol. 60, pp. 1323–1325, 2018.

Spirin Dmitry Vladimirovich – candidate of physical and mathematical sciences, associate professor at the chair applied informatics, mathematics, and natural sciences, Khakas technical institute – affiliate of Siberian federal university, associate professor at the chair Computer Software and Automated Systems, Katanov Khakas state university (3902) 225355, e-mail: dvspirini@mail.ru.

Taskin Andrey Nikolaevich – candidate of physical and mathematical sciences, associate professor at the chair applied informatics, mathematics, and natural sciences, Khakas Technical Institute – affiliate of Siberian Federal University, (3902) 225355, e-mail: mied2011@mail.ru.

Udodov Vladimir Nikolaevich – doctor of physical and mathematical sciences, professor at the production technology and technosphere security, Katanov Khakas State University, +7(3902)222432, e-mail: udodov@khsu.ru.

ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ АЛЬГИНАТ НАТРИЯ – СУЛЬФАТ КАЛЬЦИЯ – ПИРОФОСФАТ НАТРИЯ С ИНЕРТНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ И СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ГИДРОГЕЛЕЙ

А.Л. Верещагин, Е.А. Кукарина, Е.А. Морозова, Н.В. Бычин, Е.В. Грешных

Бийский технологический институт (филиал) Алтайского технического университета им. И.И. Ползунова, Бийск, Россия

Представлены результаты исследований изменений происходящих при формировании так называемых альгинатных масок при внутреннем диффузионном гелеобразовании. Исследование проводилось для систем, состоящих из альгината натрия, диатомита(каолина) с системой отверждения из сульфата кальция и пирофосфата натрия. Установлено, что применение физических методов анализа, как сканирующая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием и реологических методов позволяют получать данные о показателях качества альгинатных масок и их составе, и механизме гелеобразования. Эти данные можно использовать при подготовке нормативной технической документации.

Ключевые слова: альгинат натрия, диатомит, каолин, реология, альгинатные маски, электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием.

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря легкости гелеобразования и относительно низкой стоимости альгинатов, биосовместимости, низкой токсичности, биоразлагаемости, гипоаллергенности и хелатирующей способности полученных на их основе гелей, они широко используются в медицине (в тканевой инженерии и системах доставки лекарств) [1].

Влагосвязывающие и влагоудерживающие свойства позволяют широко использовать их в пищевой промышленности при выпуске замороженных продуктов, фруктовых наполнителей, бже, десертов, приправ, пудингов, альгиновой "икры" [3].

Вышеперечисленные достоинства позволяют использовать альгинат в косметике как компонент масок, производимых в настоящее время многочисленными фирмами Южной Кореи, Японии, КНР, РФ и стран Евросоюза. Преимуществом альгината перед другими гелеобразователями полисахаридной природы является способность образовывать термостабильные гели уже при комнатной температуре.

Альгиновая кислота - бесцветный или слабоокрашенный не растворимый в воде аморфный полимер с молекулярной массой 10 - 1000 кДа. Он способен адсорбировать почти трехсоткратную массу воды. Для калиевых и натриевых солей альгиновой кислоты не существует предела растворимости, поскольку с увеличением концентрации полисахарида

происходит переход от вязких растворов к пастам или пластическим твердым телам [4].

Химическая структура альгината представлена на рисунке 1. Он содержит остатки β -D-гулурановой и α -L-маннурановой кислот в пиранозной форме соединенные 1,4-гликозидными связями, распределение мономеров носит блочный характер (ММ-блоки чередуются с GG-блоками и MG-блоками) [4].

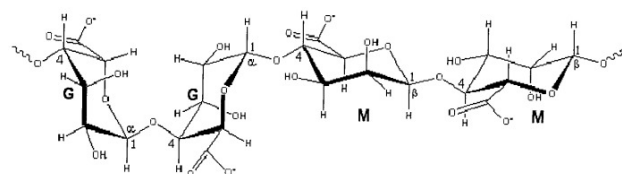


Рис. 1. Фрагмент альгината

Альгинаты способны формировать гели в водной среде при добавлении кислот и солей многозарядных катионов (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+}) [5]. Чаще всего используют соли кальция, поэтому они наиболее подробно изучены и описаны в литературе [6]. Если число связей между молекулами альгината и ионами металла незначительно, то образуется вязкий раствор, если число связей возрастает, то раствор преобразуется в гель.

Динамика гелеобразования является одним из ключевых параметров, определяющих потребительские свойства косметических альгинатных масок. Для комфортного использования индукционный период гелеобразования должен составлять 2-4 минуты, а полное завершение

гелеобразования – 20-30 минут. Продолжительность обоих процессов зависит от:

- соотношения и порядка связывания мономеров в молекуле альгината;
- состава системы гелеобразования;
- температуры процесса;
- гидромодуля.

Кроме того, влияние могут оказывать различные добавки, обусловленные требуемым косметическим эффектом: вид и объемная доля наполнителя (диатомовая земля, активированный уголь, каолин), функциональные добавки, или ожидаемыми потребительскими свойствами.

В литературе показано [7], что способность альгинатов формировать гели определяется наличием блоков α -L-гулуриновой кислоты. Необходимо не менее 20-25 % таких блоков (G-блоков). G-блоки имеют складчатую конформацию, благодаря чему создаются пространственные возможности для формирования прочных комплексов с многозарядными ионами металлов. Для описания механизма происходящего процесса его сравнивают с постепенным застегиванием молнии. Гулуриновая кислота G-блока одной молекулы альгината взаимодействует с ионом металла, затем он связывается с G-блоком другой молекулы, таким образом «зацепляются» первые «зубчики молнии». После этого цепочки двух молекул находятся рядом, в положении, благоприятном для сшивки следующими катионами металлов. При этом образуются глубокие ромбовидные полости, каждая из которых содержит ион металла. Прочный комплекс образуется за счет хелатного эффекта: ион металла координируется с карбоксильными группами двух остатков гулуриновой кислоты от разных цепочек полимера и взаимодействует с шестью электроотрицательными атомами кислорода гидроксильных групп. Способность к комплексообразованию определяется в данном случае валентностью и координационным числом иона металла. В литературе сформированные таким образом структуры называется «ячейками для яиц» (egg-box) (рисунок 2) [8].

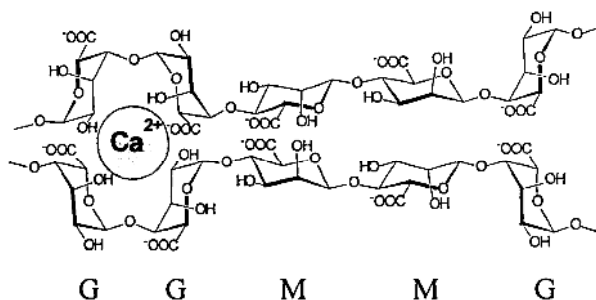


Рис. 2. Модель «ячейки для яиц» [9]

Основным компонентом системы гелеобразования в косметических альгинатных масках обычно

является кальциевая соль. Меняя количества ионов кальция можно регулировать процесс гелеобразования. Если использовать растворимую кальциевую соль, то процесс связывания альгинатов протекает очень быстро и возможно выпадение осадка [4, С.20]. Для обеспечения постепенного поступления ионов кальция в реакционную среду предложены различные методы так называемого «внутреннего желирования». Их суть сводится к использованию малорастворимых солей кальция (карбонат, фосфат, комплекс с ЭДТА), которые постепенно освобождают ионы кальция за счет медленной диссоциации малорастворимой соли по мере связывания ионов кальция альгинатом.

Еще одним вариантом замедления гелеобразования может являться использование системы состоящей из недорогой соли кальция (CaSO_4) и кальциевого секвестранта (фосфата или цитрата), способного связывать свободные ионы кальция и таким образом препятствовать слишком быстрому гелеобразованию. Количество секвестранта влияет на продолжительность процесса гелеобразования: чем оно больше, тем медленнее идет реакция [3].

И кислотные, и кальциевые альгинатные гели являются термонеобратимыми и образуются в широком диапазоне температур.

Для эффективного гелеобразования альгинат перед контактом с ионами кальция должен быть гидратирован, для этого необходимо определенное количество воды.

При производстве косметических масок использование различных добавок ограничивается не только требованиями к скорости образования геля и его структуре, но и общими требованиями к безопасности косметической продукции, закрепленными в нормативных документах: pH готового средства в диапазоне от 6 до 9; отсутствие окрашивания кожи, кожнораздражающего действия [ТР ТС 009/2011 о безопасности парфюмерно-косметической продукции]. Примерами безопасных наполнителей могут служить каолин и диатомовая земля, так же можно использовать различные пищевые и лекарственные ингредиенты.

В качестве дополнительных добавок улучшающих потребительские свойства масок могут быть использованы экстракты растений, красители и ароматизаторы различной природы.

Целью настоящей работы является исследование физико-химических и реологических свойств одной из систем гелеобразования альгинатных масок на основе сульфата кальция и пиррофосфата натрия.

МАТЕРИАЛЫ

Для приготовления модельных составов использовали:

1. Альгинат натрия ($C_6H_7O_6Na$)_n по ТУ 15-02-544-83 (Архангельский опытный водорослевый комбинат).

2. Система отверждения представляла собой $CaSO_4$ (ч.д.а.) в качестве источника ионов кальция и $Na_4P_2O_7$ (х.ч.) в качестве секвестранта, используемого для регулирования живучести связующего.

3. Диатомит марки NDP-200 (Производственная компания КВАНТ, Чуварлейское месторождение Пензенской области РФ) в качестве наполнителя.

4. Каолин, обогащенный для косметической промышленности КБЕ-3 по ГОСТ 21285-75 в качестве наполнителя.

Для проведения сравнительных испытаний использовалась «Маска альгинатная с чайным деревом и миооксинолом Myo-Lifting, 550 мл, ARAVIA Professional, ARAVIA Profession, производство «Аравия», Москва, РФ, с системой отверждения из сульфата кальция и пирогосфата натрия.

Для получения альгинатных масок использовали модельные смеси следующего состава: диатомовая земля (или каолин) 10 г; альгинат натрия -2 г; кальций серноокислый - 0,6 г; пирогосфат натрия 0,1 г. Для получения рабочего состава 10 г смеси размешивали в 30 см³ дистиллированной воды при температуре 18 °С до однородного состояния в течение двух минут и распределяли на поверхности слоем толщиной 2-3 мм.

МЕТОДЫ

Электронная микроскопия. Исследование морфологии частиц проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Образцы наносились на медную решетку и покрывались тонким слоем золота в вакуумном испарителе и анализировались на сканирующем электронном микроскопе JSM-840 (Jeol, Япония) при комнатной температуре.

ИК-спектроскопия. Исследование проводилось на ИК-Фурье спектрометре IR Prestige-21 фирмы Shimadzu в области от 4000 до 400 см⁻¹. Образцы для анализа измельчали и диспергировали в матрице из бромидка, затем прессовали в таблетки.

Реологические исследования.

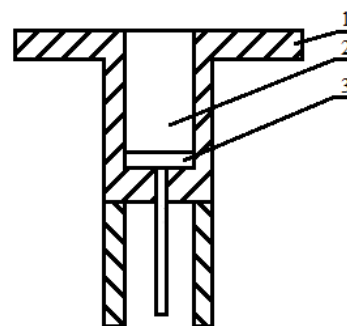
Влияние количества воды, введенной в альгинатную маску на кинетику времени живучести смеси оценивалось с помощью ротационного вискозиметра «Реотест-2» по стандартной методике. Температура испытания: 20 °С. Измерительная система: цилиндр / цилиндр, объем 17 см³. Режим 1А, передачи 1 и 7 с градиентами скорости сдвига 0,3333 и 9,0 с⁻¹, соответственно.

Для сравнительной оценки технологичности разрабатываемых и корректируемых масс (т.е. времени нахождения маски в вязкотекучем состоянии) была использована методика экспериментального определения количественной характеристики этого свойства — коэффициента

растекаемости (K_p).

Суть метода заключается в том, что образец помещается в отверстие изложницы 1 прибора, который представлен на рисунке 3.

Прибор с массой ставится в термостат и выдерживается 5 минут при заданной температуре. Затем столбик массы 2 выталкивается пуансоном 3 прибора и прибор помещается в термостат; через 60 минут замеряется растекаемость массы непосредственно по диаметру d_1 растекшегося столбика не менее, чем в трех направлениях. По результатам замера вычисляется среднее арифметическое значение диаметра растекшегося образца и рассчитывается коэффициент растекаемости. Количество параллельно проводимых измерений составляло не менее двух.



1 — изложница; 2 — столбик массы; 3 — поршень

Рис. 3. Прибор для определения коэффициента растекаемости

Коэффициент растекаемости K_p рассчитывается по формуле:

$$K_p = \frac{d_1 - d_0}{d_0},$$

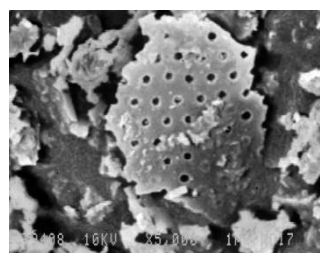
где d_0 — начальный диаметр столбика массы;

d_1 — конечный диаметр растекшегося столбика массы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электронная микроскопия.

Морфология основных исходных компонентов — диатомита NDP-200 и альгината натрия представлена на рисунке 4.



А) Диатомит NDP-200



Б) Альгинат натрия

Рис. 4. Микроскопия исходных компонентов

Диатомит – природный наноматериал [10]. Как показывают данные микроскопии, диатомит имеет сложную разветвленную пористую структуру, представленную преимущественно микропорами размером 0,7-0,8 нм, это совпадает с имеющимися литературными данными [11].

Метод электронной микроскопии показал, что в образце диатомита присутствуют в основном разрушенные и неразрушенные панцири и створки диатомитовых водорослей, а также радиолярий и спикул губок размером от 10 до 30 мкм [12].

Морфология частиц альгината указывает на их растительное происхождение, размеры от 10 до 100 мкм.

Микроскопия порошка маски фирмы Аравия, взятого в качестве эталонного образца, представлена на рисунке 5.

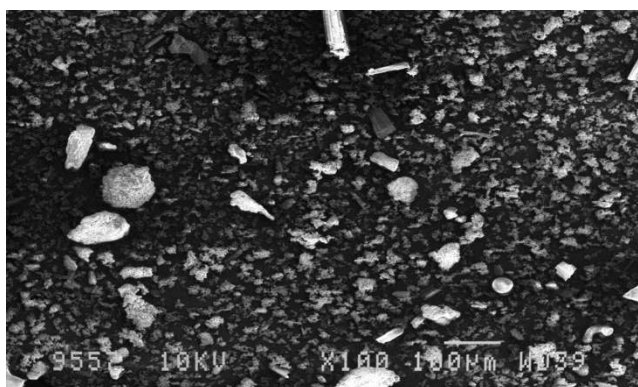


Рис. 5. Смесь для маски фирмы Аравия, x100

На рисунке выделяются частицы альгината натрия неправильной формы размером от 20 до 100 мкм; частицы других компонентов размером примерно от 10 до 30 мкм.

Структура сформировавшейся альгинатной маски с диатомитовой землей представлена на рисунке 6.

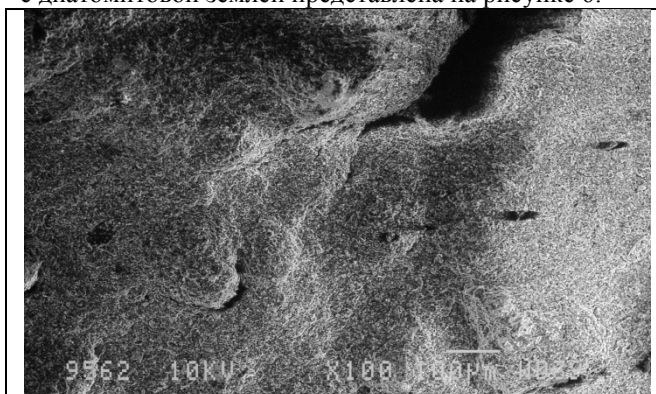
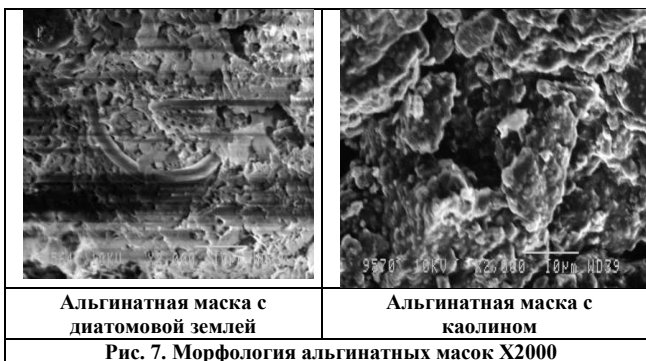


Рис. 6. Альгинатная маска с диатомитом, x100

Из представленных данных следует, что образуется сплошной композиционный наноматериал с размерами частиц меньше 1 мкм, представляющий собой отвержденный альгинатный гель. Диатомит не

растворяется, его отдельные частицы не видны при этом увеличении. Их обволакивает альгинатный гель.

Морфология образовавшихся гидрогелей при большем увеличении представлена на рисунке 7.



Альгинатная маска с диатомитовой землей

Альгинатная маска с каолином

Рис. 7. Морфология альгинатных масок X2000

При увеличении 2000X на поверхности заметны и частицы диатомовой земли и каолина. Из этого следует, что в процессе гелеобразования альгинатных масок не происходит морфологических изменений с частицами наполнителя (как диатомовой земли, так и каолина) и методом электронной микроскопии можно идентифицировать качественный состав наполнителя альгинатной маски.

ИК-спектроскопия. Как описано выше, в процессе гелеобразования альгината натрия участвуют блоки гулуруновой кислоты [9].

Гулуруновая кислота характеризуется следующим набором полос поглощения: 3349($\nu(\text{OH})$); 2925($\nu(\text{CH})$); 1638($\nu=\text{CO}$); 1409($\text{as}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) [13-15].

Наличие в полимерной цепи маннуруновой кислоты определяется в ИК-спектре по полосе поглощения валентных колебаний пиранозного кольца 809 см^{-1} , а наличие гулуруновой кислоты – при 776 см^{-1} . Соотношение полос 809 см^{-1} и 776 см^{-1} определяет полуколичественно соотношение количества маннуруновых остатков к гулуруновым (M/G) [16]. Для этой цели можно сравнивать и интенсивности полос при 1320 см^{-1} (M) и 1290 см^{-1} (G). Однако из-за невысокой точности и возможных многочисленных помех оба метода не нашли широкого применения [16].

При рассмотрении ИК-спектров альгината натрия обычно рассматриваются две спектральные области. Первая охватывает от 4000 до 2700 см^{-1} и состоит в основном из валентных колебаний O–H и C–H. Во второй области две интенсивные полосы при 1605 (1608) и 1412 (1413) см^{-1} в основном обусловлены асимметричными и симметричными валентными колебаниями карбонильной группы [17]. Вклад деформационных колебаний C–OH также возможен для последних колебаний. Вторая сильная полоса при 1028 (1029) см^{-1} в основном связана с валентными колебаниями C–O. Среди слабых полос они в области «отпечатков пальцев» $950-750\text{ см}^{-1}$ часто

анализируются на наличие углеводов. Полоса при 944 (946) см^{-1} относится к валентным колебаниям С–О остатков уруновой кислоты, тогда как полоса при 819 (820) см^{-1} характерна для альгината натрия и присваивается остаткам маннуруновой кислоты [18-20]. Слабая полоса при 1301 (1305) см^{-1} обычно приписывается изгибным колебаниям С–С–Н и О–С–Н.

Положение максимума валентного колебания карбонильной группы чувствительно к структуре соединения – так, если у альгиновой кислоты максимум поглощения был при 1751,8 см^{-1} , у альгината натрия – при 1610,4 см^{-1} , а у поперечносшитого ионами цинка конъюгата альгинат-цистеин – 1634,0 см^{-1} [21].

Поскольку при гелеобразовании данной системы изменения будут происходить с карбонильной группой уруновых кислот, то для сравнения был выбран диапазон волн 2700-400 см^{-1} .

Сопоставление полос поглощения гулуруновой кислоты, альгината натрия и альгинатных масок с диатомовой землей и каолином в диапазоне возможных изменений представлены в таблице 1.

Табл. 1 – Полосы поглощения, гулуруновой кислоты, альгината натрия и альгинатных масок в области 2700-400 см^{-1}

Гулуруновая кислота [12;13]	Альгинат натрия	Альгинатная маска	
		с диатомовой землей	с каолином
1638; 1616	1608	1618	1618 сл
1409; 1411	1417	1413	1419 си
	1321		
			1114
	1089	1085	
1023;1043	1028		1031
			1006
	947		
	903		912
	814	800	788
-;611		735	
		694	692
		470	

Из сравнения спектров поглощения можно сделать вывод, что в процессе гелеобразования в реакцию вступают карбоксильные группы (полоса 1608 см^{-1}) с ионами кальция, вследствие этого возрастает интенсивность полосы при 1085 см^{-1} . При этом следует отметить, что по данным ИК-спектроскопии можно сказать об участии гулуруновой кислоты в гелеобразовании.

Реология.

Растворение альгинатов в воде сопровождается снижением поверхностного натяжения за счет адсорбции на границе раздела фаз. Хотя они не

обладают высокой поверхностной активностью (для 1 масс. % водного раствора альгината натрия $\sigma = 62,0$ мДж/м² при $t = 20$ °С, а для воды – 72,75 мДж/м² тем не менее это их свойство достаточно широко используются в практике [22].

Разбавленные растворы альгината натрия являются ньютоновскими жидкостями [23]. Их вязкость не зависит от скорости сдвига. С увеличением концентрации альгината реологическое поведение изменяется. Растворы альгинатов переходят в неньютоновские жидкости, характеризующиеся псевдопластичным поведением.

Исследуемая композиция: смесь маски альгинатной с дистиллированной водой в массовом соотношении: от 1:3, 1:4,... до 1:10. Время смешения компонентов – одна мин до получения однородной массы. Температура термостатирования: 20 °С.

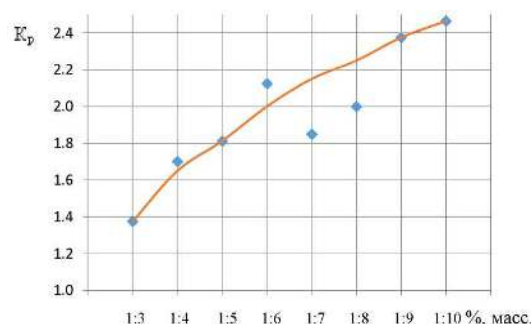


Рис. 8. Зависимость коэффициента растекаемости (K_r) от гидро модуля

Как видно из рисунка 8, с увеличением гидро модуля при приготовлении альгинатной маски, коэффициент растекаемости также возрастает от 1,375 до 2,465, следовательно, смесь остается дольше технологичной.

Влияние величины гидро модуля на вязкость композиции представлена на рисунках 9 и 10.

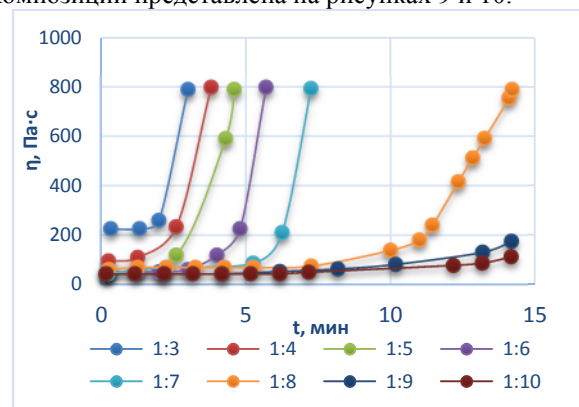


Рис. 9. Динамика вязкости смеси альгинатной маски с дистиллированной водой, гидро модуль : от 1:3 до 1:10, режим 1А передача 1.

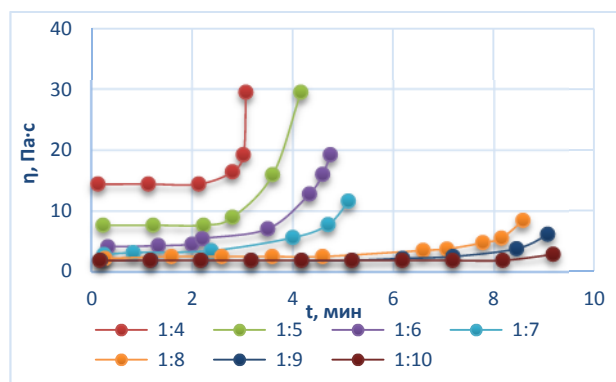


Рис. 10. Динамика вязкости смеси альгинатной маски с дистиллированной водой, гидромодуль от 1:3 до 1:10, режим 1А передача 7.

Как видно из рисунков 9 и 10, с увеличением количества дистиллированной воды в альгинатной композиции уровень первоначальной эффективной вязкости уменьшается с 220 до 30 Па·с при градиенте скорости сдвига $0,3333 \text{ с}^{-1}$ и с 14 до 2 Па·с при градиенте скорости сдвига $9,0 \text{ с}^{-1}$. Одновременно наблюдается увеличение времени живучести от 2 мин до 13 мин при градиенте скорости сдвига $0,3333 \text{ с}^{-1}$ и от 2 мин до 9 мин при градиенте скорости сдвига $9,0 \text{ с}^{-1}$.

Для определения влияния температуры на живучесть состава готовили образцы следующим образом: брали 1 г альгинатной маски и смешивали с 3 мл дистиллированной воды в течение одной минуты в стеклянном стаканчике и после перемешивания помещали в термощкаф с заданной температурой и определяли время отверждения. Время с начала перемешивания массы и до ее отверждения принимали за время живучести массы.

Аналогично проводили опыты и в следующих соотношениях маски к воде 1:4; 1:5; 1:6; 1:7; 1:8; 1:9; 1:10.

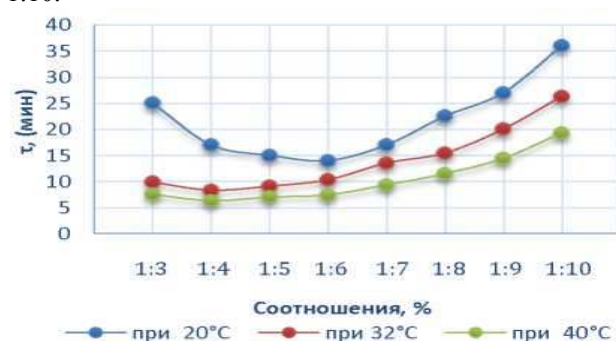


Рис. 11. Динамика живучести смеси альгинатной маски с дистиллированной водой от температуры, гидромодуль : от 1:3 до 1:10

Из представленных данных следует, что с ростом температуры живучесть альгинатных композиций убывает и при температуре 20°C живучесть состава максимальна во всем диапазоне разбавлений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, применение физических методов анализа, как сканирующая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием и реологических методов позволяют получать данные о показателях качества альгинатных масок и их составе, и механизме гелеобразования. Эти данные можно использовать при подготовке нормативной технической документации.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Batista P.S.P., de Moraes A.M.M.B., Pintado M.M.E., de Moraes R.M.S.C. (2019) Alginate: Pharmaceutical and Medical Applications. In: Cohen E., Merzendorfer H. (eds) Extracellular Sugar-Based Biopolymers Matrices. Biologically-Inspired Systems, vol 12. Springer, Cham. pp 649-691 https://doi.org/10.1007/978-3-030-12919-4_16.
2. Fekete T., Borsa J. (2018) Polysaccharide-Based Polymer Gels. In: Thakur V., Thakur M. (eds) Polymer Gels. Gels Horizons: From Science to Smart Materials. Springer, Singapore pp. 147-229 https://doi.org/10.1007/978-981-10-6086-1_5.
3. Пищевые загустители, стабилизаторы и гелеобразователи [Текст] / А. Аймесон (ред.-сост.); пер. с англ. С. В. Макарова. - Санкт-Петербург : Изд-во Профессия, 2012. - 407с.
4. Постнова И.В. Формирование и физико-химические свойства гомогенных альгинатных гелей : Дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 : Владивосток, 2004 146 с.
5. Gwon, S.H., Yoon, J., Seok, H.K. et al. Gelation dynamics of ionically crosslinked alginate gel with various cations. *Macromol. Res.* **23**, 1112–1116 (2015). <https://doi.org/10.1007/s13233-015-3151-9>.
6. Kakita H., Kamishima H. (2008) Some properties of alginate gels derived from algal sodium alginate. In: Borowitzka M.A., Critchley A.T., Kraan S., Peters A., Sjøtun K., Notoya M. (eds) Nineteenth International Seaweed Symposium. Developments in Applied Phycology, vol 2. Springer, Dordrecht, pp. 93-99 https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9619-8_13.
7. Fu, S., Thacker, A., Sperger, D.M. et al. Relevance of Rheological Properties of Sodium Alginate in Solution to Calcium Alginate Gel Properties. *AAPS PharmSciTech* **12**, 453–460 (2011). <https://doi.org/10.1208/s12249-011-9587-0>.
8. Donati I., Paoletti S. (2009) Material Properties of Alginates. In: Rehm B. (eds) Alginates: Biology and Applications. Microbiology Monographs, vol 13. Springer, Berlin, Heidelberg. pp 1-53 https://doi.org/10.1007/978-3-540-92679-5_1.
9. Braccini I, Pérez S (2001) Molecular basis of Ca^{2+} -induced gelation in alginates and pectins: The egg-box model revisited. *Biomacromolecules* **2**:1089–1096.
10. Manevich V.E., Subbotin R.K., Nikiforov E.A., Senik N.A., Meshkov A.V. Diatomite - siliceous material for the glass industry //Glass and Ceramics. 2012. Т. 69. № 5-6. С. 168-172.
11. Турков А., Абдулберов З. Вспомогательные фильтрующие материалы марки CELITE для процессов винтеризации и фильтрации растительных масел // XI международная научно-практическая конференция «Масложировая индустрия-2011» – Санкт-Петербург, 26-27 октября 2011 г. – Санкт-Петербург. – 2011. – С.18-21.
12. Вакалова Т.В., Ревва И.Б., Сенник Н.А., Стрюков В.С. Теплоизоляционные керамические материалы с использованием природного вспученного сырья / Доклады 10 Юбилейной Всероссийской н-пр. конф. «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья. – Бийск: БТИ АлтГТУ, 2010. – С.140-143.
13. de Oliveira SA, da Silva BC, Riegel-Vidotti IC, Urbano A, de Sousa Faria-Tischer PC, Tischer CA./ Production and characterization of bacterial cellulose membranes with hyaluronic acid from chicken comb. // Int J Biol Macromol. 2017 Apr; 97:642-653. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.01.077.
14. K. Jagadeeswara Reddy, K.T. Karunakaran / Purification and characterization of hyaluronic acid produced by

Streptococcus zooepidemicus strain 3523-7 // J. Bio Sci. Biotech. 2013, 2(3): 173-179.

15. Alkrad Ja., Mrestani Y, Stroehl D, Wartewig S, Neubert R. Characterization of enzymatically digested hyaluronic acid using NMR, RAMAN, IR, and UV-VIS spectroscopies. 2002. J. Pharm. Biomed. Anal., 31: 545-550.

16. Usov, A.I. Alginic acids and alginates: analytical methods used for their estimation and characterization of composition and primary structure", *Russ Chem Rev.*, 1999, **68** (11), 957-966 DOI: <https://doi.org/10.1070/RC1999v068n11ABEH000532>

17. Kulig, D.; Zimoch-Korzycka, A.; Jarmoluk, A.; Marycz, K. Study on alginate-chitosan complex formed with different polymer ratio. *Polymers* **2016**, 8, 167.

18. Bandekar, J. Amide modes and protein conformation. *Biochim. Biophys. Acta* **1992**, 1120, 123-143. [

19. Leal, D.; Matsuhira, B.; Rossi, M.; Caruso, F. FT-IR spectra of alginic acid block fractions in three species of brown seaweeds. *Carbohydr. Res.* **2008**, 343, 308-316.

20. Bano, S.; Mohmood, A.; Kim, S.J.; Lee, K. Chlorine resistant binary complexed NaAlg/PVA composite membrane for nanofiltration. *Sep. Purif. Technol.* **2014**, 137, 21-27.

21. M.O. Taha, K. M. Aiedeh, Y. Al-Hiari, H. Al-Khatib /Synthesis of zinc-crosslinked thiolated alginic acid beads and their in vitro evaluation as potential enteric delivery system with folic acid as model drug // *Pharmazie* 60: 736-742 (2005)

22. Меркин А.П., Таубе П.Р. Непрочное чудо. М.: Химия, - 1983. 224 с.

23. Cottrell I., Kovacs P. Algin. In: Food Colloids. / Eds. Graham H.D. West port, Connecticut.: The AVI Publishing. - 1977. - P. 438-463

Верецагин Александр Леонидович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей химии и экспертизы товаров, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. +79050834397, e-mail: val@bti.secna.ru.

Кукарина Елена Анатольевна, к.т.н., зам. декана инженерного специального факультета, доцент кафедры химической технологии энергонасыщенных материалов и изделий, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. +79059820379, e-mail: kea@bti.secna.ru

Морозова Елена Александровна, к.б.н., доцент кафедры общей химии и экспертизы товаров, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. +79612390727, e-mail: morozova.aa@bti.secna.ru

Бычин Николай Валерьевич, ведущий инженер ФНПЦ Алтай, тел. +79612355936, e-mail: nbych@ya.ru

Грешных Екатерина Валерьевна студентка кафедры химической технологии энергонасыщенных материалов и изделий, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. +79059820379, e-mail: kea@bti.secna.ru

GELATION IN THE SODIUM ALGINATE - CALCIUM SULPHATE - SODIUM PYROPHOSPHATE SYSTEM WITH INERT FILLER AND PROPERTIES FORMING HYDROGELS

A.L. Vereshchagin, E.A. Kukarina, E.A. Morozova, N.V. Bychin, E.V. Greshnych

Biysk Technological Institute (branch) of Altai Technical University. I.I. Polzunova, Biysk, Russia

The results of studies of changes occurring during the formation of the so-called alginate masks during internal diffusion gelation are presented. The study was conducted for systems consisting of sodium alginate, diatomite (kaolin) with a curing system of calcium sulfate and sodium pyrophosphate. It was found that the use of physical methods of analysis, such as scanning electron microscopy, infrared spectroscopy with Fourier transform and rheological methods allow us to obtain data on the quality indicators of alginate masks and their composition, and the gelation mechanism. These data can be used in the preparation of regulatory technical documentation.

Keywords: sodium alginate, diatomite, kaolin, rheology, alginate masks, electron microscopy, infrared spectroscopy with Fourier transform

REFERENCES

1. Batista P.S.P., de Morais A.M.M.B., Pintado M.M.E., de Morais R.M.S.C. (2019) Alginate: Pharmaceutical and Medical Applications. In: Cohen E., Merzendorfer H. (eds) Extracellular Sugar-Based Biopolymers Matrices. Biologically-Inspired Systems, vol 12. Springer, Cham. pp 649-691. https://doi.org/10.1007/978-3-030-12919-4_16.
2. Fekete T., Borsa J. (2018) Polysaccharide-Based Polymer Gels. In: Thakur V., Thakur M. (eds) Polymer Gels. Gels Horizons: From Science to Smart Materials. Springer, Singapore pp. 147-229 https://doi.org/10.1007/978-981-10-6086-1_5.
3. Food thickeners, stabilizers and gelling agents [Text] / A. Aymeson (ed.-Comp.); trans. from English S.V. Makarova. - St. Petersburg: Publishing House Profession, 2012. - 407 p.
4. Postnova I.V. Formation and physicochemical properties of homogeneous alginate gels: Dis. ... cand. Chem. Sciences: 02.00.04: Vladivostok, 2004 146 c.
5. Gwon, S.H., Yoon, J., Seok, H.K. et al. Gelation dynamics of ionically crosslinked alginate gel with various cations. *Macromol. Res.* 23, 1112-1116 (2015). <https://doi.org/10.1007/s13233-015-3151-9>.
6. Kakita H., Kamishima H. (2008) Some properties of alginate gels derived from algal sodium alginate. In: Borowitzka M.A., Critchley A.T., Kraan S., Peters A., Sjötn K., Notoya M. (eds) Nineteenth International Seaweed Symposium. Developments in Applied Phycology, vol 2. Springer, Dordrecht, pp. 93-99 https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9619-8_13.
7. Fu, S., Thacker, A., Sperger, D.M. et al. Relevance of Rheological Properties of Sodium Alginate in Solution to Calcium Alginate Gel Properties. *AAPS PharmSciTech* 12, 453-460 (2011). <https://doi.org/10.1208/s12249-011-9587-0>.
8. Donati I., Paoletti S. (2009) Material Properties of Alginates. In: Rehm B. (eds) Alginates: Biology and Applications. Microbiology Monographs, vol 13. Springer, Berlin, Heidelberg. pp 1-53 DOI https://doi.org/10.1007/978-3-540-92679-5_1.
9. Braccini I, Pérez S (2001) Molecular basis of Ca²⁺-induced gelation in alginates and pectins: The egg-box model revisited. *Biomacromolecules* 2: 1089-1096.
10. Manevich V.E., Subbotin R.K., Nikiforov E.A., Senik N.A., Meshkov A.V. Diatomite - siliceous material for the glass industry // *Glass and Ceramics*. 2012. V. 69. No. 5-6. S. 168-172.
11. Turkov A., Abdulberov Z. Auxiliary filtering materials of the CELITE brand for the processes of winterization and filtration of vegetable oils // XI International Scientific and Practical Conference "Fat-and-Oil Industry-2011" - St. Petersburg, October 26-27, 2011 - St. Petersburg. - 2011. - P.18-21.
12. Vakalova T.V., Revva I.B., Senik N.A., Stryukov V.S. Heat-insulating ceramic materials using natural expanded raw materials / Reports of the 10th Anniversary All-Russian n-pr. conf. "Technique and production technology of heat-insulating materials from mineral raw materials. - Biysk: BTI AltGTU, 2010. -- S.140-143.
13. de Oliveira SA, da Silva BC, Riegel-Vidotti IC, Urbano A, de Sousa Faria-Tischer PC, Tischer CA/ Production and characterization of bacterial cellulose membranes with hyaluronic acid from chicken comb. // *Int J Biol Macromol*. 2017 Apr 97: 642-653. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.01.017.
14. K. Jagadeeswara Reddy, K.T. Karunakaran / Purification and characterization of hyaluronic acid produced by *Streptococcus zooepidemicus* strain 3523-7 // *J. Bio Sci. Bio-tech*. 2013, 2 (3): 173-179.
15. Alkrad Ja., Mrestani Y, Stroehl D, Wartewig S, Neubert R. Characterization of enzymatically digested hyaluronic acid using NMR, RAMAN, IR, and UV-VIS spectroscopies. 2002. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 31: 545-550.
16. Usov, A.I. Alginic acids and alginates: analytical methods used for their estimation and characterization of composition and primary structure", *Russ Chem Rev*, 1999, 68 (11), 957-966. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC1999v068n11ABEH000532>.
17. Kulig, D.; Zimoch-Korzycka, A.; Jarmoluk, A.; Marycz, K. Study on alginate-chitosan complex formed with different polymer ratio. *Polymers* 2016, 8, 167.
18. Bandekar, J. Amide modes and protein conformation. *Biochim. Biophys. Acta* 1992, 1120, 123-143.
19. Leal, D.; Matsuhira, B.; Rossi, M.; Caruso, F. FT-IR spectra of alginic acid block fractions in three species of brown seaweeds. *Carbohydr. Res.* 2008, 343, 308-316.
20. Bano, S.; Mohmood, A.; Kim, S.J.; Lee, K. Chlorine resistant binary complexed NaAlg / PVA composite membrane for nanofiltration. *Sep. Purif. Technol.* 2014, 137, 21-27.
21. M.O. Taha, KM Aiedeh, Y. Al-Hiari, H. Al-Khatib / Synthesis of zinc-crosslinked thiolated alginic acid beads and their in vitro evaluation as potential enteric delivery system with folic acid as model drug // *Pharmazie* 60: 736-742 (2005).

22. Merkin A.P., Taybe P.P. An unstable miracle. M.: Chemistry, - 1983. 224 p.

23. Cottrell I., Kovacs P. Algin. In: Food Colloids. / Eds. Graham H.D. West port, Connecticut.: The AVI Publishing. - 1977. - P. 438-463/

Vereshchagin Alexander Leonidovich - Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Department of General Chemistry and Expertise of Goods, Biysk Technological Institute/. +79050834397, e-mail: val@bti.secna.ru.

Kukarina Elena Anatolievna, Ph.D., deputy. Dean of the Special Engineering Faculty, Associate Professor of the Department of Chemical Technology of Energy-Saturated Materials and Products, Biysk Technological Institute, tel. +79059820379, e-mail: kea@bti.secna.ru

Morozova Elena Aleksandrovna, Ph.D., associate professor of the Department of General Chemistry and Expertise of Goods, Biysk Technological Institute, tel. +79612390727, e-mail: morozova.aa@bti.secna.ru

Bychin Nikolay Valerievich, Leading Engineer, Federal Scientific and Practical Center Altai, tel. +7 912 355 936, e-mail: nbych@ya.ru

Greshnykh Ekaterina Valerievna student of the Department of Chemical Technology of energy-saturated materials and products, Biysk Technological Institute. tel. +79059820379, e-mail: kea@bti.secna.ru

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ КАОЛИНА И ШПИНЕЛИ МАГНИЯ НА СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

С. Лаукканен¹, С.А. Слепцова¹, П.Н. Тарасова¹, В.И. Федосеева^{1,2}, А.А. Дьяконов^{1,3}

¹Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова, г. Якутск

²Институт мерзлотоведения им. П. И. Мельникова СО РАН, г. Якутск

³Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, г. Якутск

В работе приведены результаты исследования совместного влияния механоактивированных каолина и шпинели магния на физико-механические и триботехнические свойства политетрафторэтилена (ПТФЭ). Показана эффективность использования механической активации для улучшения совмещения слоистых силикатов с ПТФЭ. Установлено, что введение механоактивированных наполнителей в ПТФЭ приводит к повышению эластичности, модуля упругости и износостойкости композитов при сохранении предела прочности при растяжении на уровне исходного полимера. Повышение этих характеристик является следствием высокого адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз. Выявлены оптимальные соотношения вводимых наполнителей, показано, что добавление шпинели магния способствует снижению коэффициента трения полимерных композиционных материалов (ПКМ). Для установления закономерностей улучшения свойств проводились исследования структуры каолина и шпинели магния до и после механоактивации с помощью капиллярного электрофореза, атомно-абсорбционной и ИК-спектроскопии. Зафиксировано увеличение количества активных катионов алюминия и магния в механоактивированном каолине вследствие разрушения октаэдрических сеток слоистого силиката в процессе механической активации. Выдвинуто предположение, что высокая координационная активность ионов алюминия, входящего в состав шпинели магния и каолина, по отношению к атомам фтора макромолекул ПТФЭ и с другой стороны - к атомам кислорода на поверхности механоактивированного слоистого силиката способствует повышению межфазного взаимодействия на границе раздела "ПТФЭ-каолин". Данное предположение подтверждается результатами исследования надмолекулярной структуры (НМС) композитов методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Анализ топографии низкотемпературного скола хрупкого разрушения композитов показал, что разрушение образцов происходит по границам дефектных областей надмолекулярных образований, а не по межфазной границе, когда плоскость разрушения происходит по границам раздела полимер-наполнитель. Поэтому поверхность НМС характеризуется наличием выпуклостей радиальных образований без четких очертаний границ, на которых не наблюдается пластинок каолина, что подтверждает когезионный характер разрушения.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, каолин, шпинель магния, износостойкость, механоактивация.

ВВЕДЕНИЕ

Среди полимерных материалов, применяющихся в сложных условиях эксплуатации, наиболее перспективным является политетрафторэтилен (ПТФЭ), обладающий уникальной химической инертностью, термо- и морозостойкостью, высокой прочностью и низким коэффициентом трения. Однако наряду с этим ПТФЭ обладает рядом отрицательных качеств - низкой износостойкостью, высоким коэффициентом линейного термического расширения и способностью деформироваться при небольших нагрузках.

Одним из перспективных направлений создания полимерных композиционных материалов (ПКМ) является использование в качестве наполнителей минеральных слоистых силикатов. Получаемые из них наночастицы могут способствовать повышению физико-механических свойств нанокомпозитов, теплоустойчивости, уменьшению газопроницаемости и воспламеняемости, а благодаря слоистой структуре они могут выступать в роли твердой смазки на поверхности трения композитов [1, 2].

Целью работы является разработка ПКМ с высокими триботехническими свойствами на основе ПТФЭ путём введения каолина.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве основы композита использовали ПТФЭ марки ПН-90 (продукт ОАО «Галополимер Пермь»), со средним размером частиц: 21-45 мкм.

В работе использовали следующие наполнители:

- каолин (К) Алтайского месторождения – глинистый минерал из группы водных силикатов. Минеральный состав каолина: каолинит (~40%), монтмориллонит (~16%), кварц (25%), ортоклаз (~15%) и альбит (~6%). Формула каолинита $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$.

- наношпинель магния (ШМ), представляющая собой двойной оксид с общей химической формулой: $MgAl_2O_4$. Средние размеры – 70-80 нм.

Подготовка ПТФЭ заключалась в просушке в течение 4 часов при температуре 180°C, измельчении и просеивании. Наполнители после сушки механоактивировали в планетарной мельнице "Активатор - 2S" в течение 2 мин со скоростью 1356

об/мин и ускорением 150 g. Композиты получали путём смешения компонентов в высокоскоростном смесителе, формовании при удельном давлении 50 МПа и последующем свободным спеканием в печи при температуре 380°C. Предел прочности и относительное удлинение при разрыве определяли на испытательной машине "Autograph AGS-J" (Shimadzu, Япония) при комнатной температуре в соответствии с ГОСТ 11262-80, модуль упругости при разрыве в соответствии с ГОСТ 9550-81. Триботехнические характеристики определяли на трибометре UMT-3 (CETR, США) по схеме трения "палец-диск" при нагрузке 160 Н и скорости скольжения 96 об/мин в течение 4 ч. ИК-спектры образцов исследовали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Varian 7000 FT-IR (Varian, США) при помощи приставки НПВО в диапазоне 550-4000 см⁻¹. Методом капиллярного электрофореза (КЭ) определяли количество подвижных катионов магния в водных вытяжках К и ШМ до и после механоактивации. Анализ количественного и качественного состава водных вытяжек проводили с использованием системы КЭ «Капель 105» (Люмекс, Россия) с программным обеспечением «Мультихром 1.52у». Подвижные катионы алюминия определяли атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией с использованием атомно-абсорбционного спектрометра с зеемановской коррекцией неселективного поглощения «МГА-1000» бренда «Люмекс» (Люмекс, Россия). Надмолекулярную структуру низкотемпературных сколов ПТФЭ и ПКМ исследовали на растровом электронном микроскопе JSM-7800F (Jeol, Япония) в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 1-1,5кВ.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Результаты исследования физико-механических и триботехнических свойств ПТФЭ и ПКМ в зависимости от процентного содержания К и ШМ приведены в табл. 1.

Табл. 1. Физико-механические и триботехнические свойства ПТФЭ и ПКМ в зависимости от содержания каолина и ШМ

С, мас. %		ε_{pp} , %	σ_{pm} , МПа	Е, МПа	I, мг/час	f
К	ШМ					
-	-	320	20,0	479	65,61	0,23
1,0	-	561	20,7	521	2,18	0,25
0,8	0,2	347	20,5	560	0,15	0,23
2,0	-	507	20,9	440	0,23	0,33
1,8	0,2	378	20,7	505	0,18	0,22
1,5	0,5	373	20,9	516	0,13	0,24
5,0	-	457	16,0	504	0,12	0,33
4,8	0,2	440	14,1	505	0,09	0,23
4,5	0,5	395	15,6	536	0,13	0,27
4,0	1,0	332	15,8	453	0,15	0,27

Примечание: С – содержание наполнителей; ε_{pp} – относительное удлинение при разрыве; σ_{pm} – предел прочности при растяжении; Е – модуль упругости; I – скорость массового изнашивания; f – коэффициент трения.

Сравнение физико-механических свойств образцов показало, что при введении К до 2 мас. % в ПТФЭ сохраняются прочностные показатели. Дальнейшее увеличение концентрации наполнителя приводит к снижению прочности. Такое изменение свойств является характерным для ПТФЭ и зависит от дисперсности, концентрации и химической природы наполнителя, которые оказывают влияние на гибкость и конформационные изменения макромолекул полимерной матрицы [3]. Особенностью ПКМ, содержащих К, является повышение модуля упругости и относительного удлинения с сохранением предела прочности при разрыве. При увеличении содержания К модуль упругости и удлинение сохраняются на высоком уровне. Подобное явление наблюдается у дисперснонаполненных ПКМ и объясняется увеличением удельной поверхности нанонаполнителя, что приводит к повышению площади контакта с макромолекулами полимера и названо в работе [4] эффектом наноадгезии. Снижение прочностных свойств объясняется повышением агломерации наполнителя, взаимодействующего с макромолекулами полимера в пределах аморфной фазы, что приводит к увеличению хрупкости [5]. В таком случае релаксирующая способность макромолекул полимера резко снижается вследствие возникновения внутренних напряжений [6], что является характерным для ПКМ, наполненного микроразмерными наполнителями. Как видно из табл. 1 модуль упругости практически во всех ПКМ выше, чем у исходного ПТФЭ. Таким образом, деформационно-прочностные характеристики показывают, что в ПКМ достигнуто высокое межфазное взаимодействие.

Введение К и ШМ позволило увеличить износостойкость в 729 раз (табл. 1). В процессе трения поверхностные слои ПКМ претерпевают значительные давления и сдвиговые напряжения. В результате чего происходит механохимическая деструкция макромолекул ПТФЭ, что приводит к разрыву связей, генерации свободных радикалов, инициирующих адсорбционное пластифицирование полимера на поверхность контртела [7]. Эти процессы, наряду с высокой температурой приводят к формированию промежуточной фазы, разделяющей трущиеся поверхности. В работе [8] показано, что в результате трения на поверхности композитов на основе ПТФЭ, модифицированного бентонитом, формируется пластичный слой новой фазы, состоящий из частиц окисленных фрагментов полимера и силиката, предохраняющий от истирания ПКМ, вследствие чего износостойкость значительно повышается.

Износостойкость материалов существенно зависит от соотношения наполнителей. Анализ результатов показывает, что увеличение доли ШМ приводит к повышению износостойкости, кроме композита с

совокупным содержанием наполнителей 5 мас. %. Коэффициент трения ПТФЭ при введении К повышается, однако, дополнительное введение ШМ положительно сказывается на снижении f по сравнению с композитами, содержащими только К.

Для объяснения влияния использованных наполнителей на свойства ПКМ были проведены исследования их свойств и структуры до и после активации. Имеются литературные данные [9] о неустойчивости октаэдрических сеток слоистых силикатов под энергетическим воздействием, в т.ч. механической природы. Следовательно, координационно некомпенсированные катионы, высвобождаемые в результате разрушения октаэдрических сеток, могут влиять на процессы формирования полимерного композита. В работе был проведен анализ водных вытяжек из К и ШМ, который выявил повышение количества подвижных катионов в механоактивированных наполнителях (табл. 2). Эти данные являются доказательством высвобождения в результате разрушения октаэдрических сеток в пакетах К центральных катионов октаэдров, к которым относятся Al^{3+} , Mg^{2+} (содержание катионов магния объясняется, тем, что в состав К входит монтмориллонит). Кроме того, эти данные объясняют преимущество использования механоактивированной ШМ как дополнительного источника катионов магния и алюминия.

Табл. 2. Содержание подвижных катионов магния и алюминия до и после механоактивации наполнителей

Наполнитель	Содержание катионов, мг/л	
	Mg^{2+}	Al^{3+}
	до/после активации	до/после активации
Каолин	6,3 / 4,6	1,27 / 4,0
Шпинель магния	8,55 / 15,06	1,88 / 4,42

В ИК-спектрах (рис. 1) зафиксировано снижение интенсивности кристаллических пиков и изменение положений полос валентных колебаний, что свидетельствует о силовых изменениях в тетраэдрических позициях, причиной которых является разрушение октаэдрических сеток К под воздействием механической энергии.

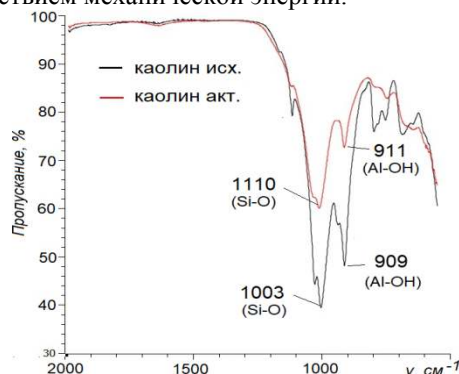


Рис. 1. ИК-спектры каолина до и после механоактивации

Химическая активность магния более выражена, однако алюминий обладает большей способностью к

комплексообразованию. Известно [10, 11], что алюминий применяется для связывания атомов фтора. Комплексообразование основано на способности атомов формировать координационные связи по донорно-акцепторному механизму. Данные по устойчивости комплексных ионов алюминия и магния в соответствии для соединений со фтором приведены в табл. 3. [12].

Табл. 3. Константы устойчивости комплексных ионов

Центральный ион/комплекс	LgK ₁	LgK ₂	LgK ₃	LgK ₄	LgK ₅	LgK ₆
Al^{3+} / фторидный (F ⁻)	7,1	11,98	15,83	18,53	20,2	20,67
Mg^{2+} / фторидный (F ⁻)	1,82	-	-	-	-	-

Представляется, что катионы Al^{3+} , имеющие свободные орбитали, выступают в качестве акцепторов с одной стороны по отношению к атомам фтора ПТФЭ, имеющим три пары неподелённых электронов, а с другой стороны - к атомам кислорода на поверхности К, имеющим по две пары неподелённых электронов. Поэтому есть основание предположить, что причиной высоких прочностных характеристик ПКМ на уровне исходного ПТФЭ при введении небольшого количества механоактивированного К является достаточно хорошее адгезионное взаимодействие на границе «ПТФЭ-каолин», благодаря катионам алюминия. Для подтверждения данного предположения была изучена НМС композитов методом РЭМ.

Анализ топографии низкотемпературного скола хрупкого разрушения композитов может дать дополнительную информацию для объяснения процессов формирования ПКМ поскольку при получении хрупкого скола разрушение идет по пути, требующему наименьшей затраты энергии. На рис. 2 приведены микроснимки НМС исходного ПТФЭ (рис. 2а) и ПКМ, содержащих К (рис. 2б), а также К совместно с ШМ (рис. 2в). Видно, что ведение наполнителей изменило структуру исходного ПТФЭ.

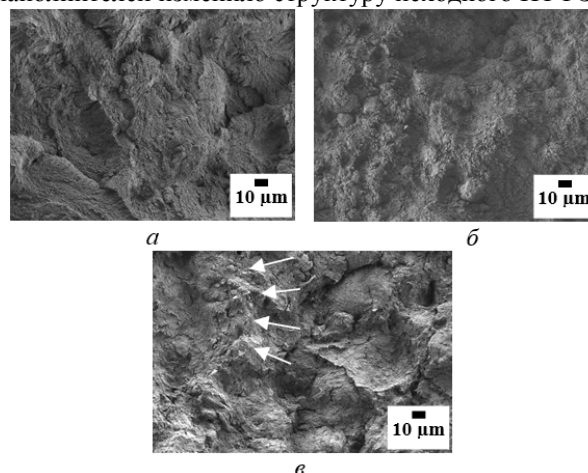


Рис. 2. Микрофотографии надмолекулярной структуры: а - исходный ПТФЭ; б - ПТФЭ + 2 мас.% К; в - ПТФЭ + 1,8 мас.% К + 0,2 мас.% ШМ. Увеличение в 500 раз

Известна схема формирования граничного слоя, для которой характерна радиально-сферическая ориентация её структурных единиц у поверхности наполнителя, распространяющаяся на определенные расстояния послойно [13]. При этом переход уплотнённой структуры граничного слоя к объемному состоянию матрицы осуществляется через рыхлый дефектный слой, который является наиболее слабым и разрушается в первую очередь, если разрушение имеет когезионный характер. Однако в случае полимерных композитов, модифицированных дисперсными соединениями, как правило, частицы наполнителя или области, их непосредственно окружающие, являются зонами относительной «слабости» композитов или зонами высокой концентрации напряжений. В таком случае разрушение обычно имеет адгезионный характер, т.е. плоскость разрушения распространяется по границам раздела полимер-наполнитель. Анализ микроснимков НМС композитов показывает, что структура композита, содержащего только 2 мас. % К (рис. 2б), характеризуется формированием выпуклых образований, при этом частицы К не наблюдаются. Следовательно, плоскость разрушения происходит по границам дефектных областей самих радиальных образований (т.е. имеет когезионный характер). Композит, дополнительно содержащий ШМ (рис. 2в), также характеризуется наличием радиальных впадин и выпуклостей; частиц К не обнаружено, наблюдаются частицы ШМ, вытесненные в граничные области (показано стрелками). Таким образом, результаты исследования структуры композитов методом РЭМ подтверждают предположение о высоком межфазном взаимодействии на границе «ПТФЭ-каолин».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований сформулированы следующие выводы:

1. Выявлено, что прочностные свойства композитов сохраняются на уровне исходного ПТФЭ при модифицировании не более 2 мас. % К.
2. Анализ триботехнических свойств показывает, что введение ШМ и К увеличивает износостойкость полимера в 729 раз по сравнению с исходным ПТФЭ.
3. Выявлено увеличение количества подвижных катионов алюминия и магния, являющихся центральными атомами октаэдрических сеток К, что указывает на их неустойчивость к механическим воздействиям.
4. Установлено, что введение механоактивированной ШМ в ПТФЭ повышает содержание ионов магния и алюминия в ПКМ. Увеличение количества ионов алюминия способствует межфазному взаимодействию по донорно-акцепторному механизму макромолекул ПТФЭ с поверхностью механоактивированного К, тем

самым повышая адгезионное взаимодействие на границе раздела фаз.

5. Методом РЭМ установлен когезионный характер разрушения композитов при получении низкотемпературных сколов, что подтверждает предположение о высоком межфазном взаимодействии на границе «ПТФЭ-каолин».

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке МОН РФ по Государственному заданию № FSRG -2020-0017

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Okada, A., and A. Usuki, "Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 291, no. 12, pp. 1449–1476, 2006.
2. Utracki, L.A., *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*, L.A. Utracki, vol. 1-2, London, UK: Rapra Technology, 2004.
3. Липатов, Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров: монография [Текст] / Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1977 – 304 с.
4. Козлов, Г.В. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов [Текст] / Г.В. Козлов // Успехи физических наук. – 2015. – Т. 185, № 1. – С. 35-64.
5. Fowkes, F. "Dispersion force contribution to surface and interfacial tensions, contact angles and heat of immersion," *Advances in Chemistry*, vol. 43, no 1, pp. 99-111, 1964.
6. Полимерные нанокомпозиты триботехнического назначения / Охлопкова А.А [и др.] // Журнал структурной химии. - 2004. – № 45. – С. 172-177.
7. Harris, K.L., et al, "PTFE tribology and the role of mechanochemistry in the development of protective surface films," *Macromolecules*, vol. 48, no. 11, pp. 3739-3745, 2015.
8. Sleptsova, S.A., et al., "The Influence of Metal Cations of Mechanoactivated Bentonite on Tribochemical Processes in PTFE," *Journal of Friction and Wear*, vol. 39, no. 6, pp. 469-475, 2018.
9. Лаптева, Е.С. Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе механической активации: монография [Текст] / Е.С. Лаптева, Т.С. Юсупов, А.С. Бергер. – Новосибирск: Наука, 1981. – 87 с.
10. Teutli-Sequeira, A., M. Solache-Ríos, and P. Balderas-Hernández, "Modification effects of hematite with aluminum hydroxide on the removal of fluoride ions from water," *Water, Air, & Soil Pollution*, 223, pp. 319-327, 2012.
11. Уильямс, У.Дж. Определение анионов: справочник [Текст] / У.Дж. Уильямс. – М.: Химия, 1982 – 624 с.
12. Meites, L., *Handbook of Analytical chemistry*, London, UK: McGraw Hill Text, 1963.
13. Хрулев, В.М. Полимерсиликатные композиции в строительстве: научный обзор [Текст] / В.М. Хрулев, – УФА: ТАУ, 2002. – 76 с.

Лаукканен Самуэль – аспирант химического отделения Института естественных наук, ФГАОУ ВО «СВФУ им. М.К. Аммосова», тел. +7914 237 85 63, e-mail: ld.50@hotmail.com

Слепцова Сардана Афанасьевна – к.т.н., зав. УНТЛ «Технологии полимерных нанокомпозитов», доцент химического отделения Института естественных наук, ФГАОУ ВО «СВФУ им. М.К. Аммосова», e-mail: ssard@yandex.ru.

Тарасова Прасковья Николаевна – студент 5 курса химического отделения Института естественных наук, ФГАОУ ВО «СВФУ им. М.К. Аммосова», e-mail: patytya@mail.ru

Федосеева Валентина Ивановна – д.х.н., профессор химического отделения Института естественных наук ФГАОУ ВО «СВФУ им. М.К. Аммосова»; гл.н.с., ФГБУН «Институт мерзлотоведения им. П. И. Мельникова СО РАН», e-mail: vifgoreva@gmail.com

Дьяконов Афанасий Алексеевич – ведущий инженер УНТЛ «Технологии полимерных нанокompозитов», Института естественных наук, ФГАОУ ВО «СВФУ им. М.К. Аммосова»; ведущий инженер ФГБУН «Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН», e-mail: afonya71185@mail.ru

THE EFFECT OF MECHANOACTIVATED KAOLIN AND MAGNESIUM SPINEL ON THE PROPERTIES OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE

S. Laukkanen¹, S. A. Sleptsova¹, P.N. Tarasova¹, V.I. Fedoseeva^{1,2}, A.A. Dyakonov^{1,3}

¹M.K. Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk

²Melnikov Permafrost Institute, Siberian Branch of the RAS, Yakutsk

³Larionov Institute of the Physical-Technical Problems of the North, Siberian Branch of the RAS, Yakutsk

This paper presents the results of a study regarding the effects of mechanically activated kaolin and magnesium spinel on the physicochemical and tribotechnical properties of polytetrafluoroethylene (PTFE). It shows the effectiveness of using mechanical activation when combining layered silicates with PTFE and demonstrates how the addition of mechanically activated fillers in PTFE leads to an increase in the elasticity, elastic modulus, and wear resistance of its composites while maintaining its ultimate tensile strength at the initial polymer level. The increase in these characteristics is a consequence of the high adhesive interaction at the boundary phase. By optimizing the ratios of the fillers, it is shown that the addition of magnesium spinel contributes to a decrease in the friction coefficient of polymer composite materials (PCM). To establish patterns of improvement regarding these characteristics, we studied the structure of kaolin and magnesium spinel before and after mechanical activation using capillary electrophoresis, atomic absorption, and IR spectroscopy. The destruction of the octahedral grids of layered silicate during mechanical activation resulted in an increase in the number of active cations of aluminum and magnesium in the mechanically activated kaolin. It is theorized that the high coordination activity of the aluminum ions in the magnesium spinel and kaolin when combined with the fluorine atoms of PTFE macromolecules and the oxygen atoms on the surface of the mechanically activated layered silicate, increases the interfacial interaction at the PTFE-kaolin interface. This theory is confirmed by the results of SEM. A topographic analysis of the low-temperature fragile chipping of the composites shows that the sample's destruction occurs along the boundaries of the defective regions of the supramolecular formations, instead of the interphase boundary as is often the case with one filler particle to another. The surface of the supramolecular structure is characterized by the presence of bulging radial formations with no clear outline of boundaries on the surfaces without kaolin plates, confirming the cohesive nature of the breakdown of the composites.

Index terms: polytetrafluoroethylene, kaolin, magnesium spinel, wear resistance, mechanical activation.

REFERENCES

- Okada, A., and A. Usuki, "Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 291, no. 12, pp. 1449–1476, 2006.
- Utracki, L.A., *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*, vol. 1-2, London, UK: Rapra Technology, 2004.
- Lipatov, YU.S. *Fizicheskaya himiya napolnennykh polimerov*, Himiya, 1977.
- Kozlov, G. V. *Struktura i svoystva dispersno-napolnennykh polimernykh nanokompozitov / Uspekhi fizicheskikh nauk.* – no 1. – pp. 35-64, 2015.
- Fowkes, F. "Dispersion force contribution to surface and interfacial tensions, contact angles and heat of immersion," *Advances in Chemistry*, vol. 43, no 1, pp. 99-111, 1964.
- Okhlopko, A.A., et al, "Polimernye nanokompozity tribotekhnicheskogo naznacheniya", *Zhurnal strukturnoj himii*, no. 45, pp. 172-177, 2004.
- Harris, K.L., et al, "PTFE tribology and the role of mechanochemistry in the development of protective surface films," *Macromolecules*, vol. 48, no. 11, pp. 3739-3745, 2015.
- Sleptsova, S.A., et al, "The Influence of Metal Cations of Mechanoactivated Bentonite on Tribochemical Processes in PTFE," *Journal of Friction and Wear*, vol. 39, no. 6, pp. 469-475, 2018.
- Lapteva, E.S., T.S. Yusupov, and A.S. Berger. *Fiziko-himicheskie izmeneniya sloistyh silikatov v processe mekhanicheskoy aktivatsii*, Novosibirsk: Nauka, 1981.
- Teutli-Sequeira, A., M. Solache-Rios, and P. Balderas-Hernández, "Modification effects of hematite with aluminum hydroxide on the removal of fluoride ions from water," *Water, Air, & Soil Pollution*, 223, pp. 319-327, 2012.
- Williams, W.J., *Handbook of Anion Determination*, Moscow, himija, 1979.
- Meites, L., *Handbook of Analytical chemistry*, London, UK: McGraw Hill Text, 1963.
- Hrulev, V.M. *Polimersilikatnye kompozicii v stroitel'stve*, UFA: TAU, 2002.

Laukkanen Samuel - postgraduate of the Chemical Department, Institute of Natural Sciences, NEFU, tel. +7 914 237 85 63, e-mail: ld.50@hotmail.com

Sleptsova Sardana Afanaseevna - Ph.D., Head of the educational, scientific and technological laboratory "Technologies of polymer nanocomposites", associate professor of the Chemical Department, Institute of Natural Sciences, NEFU, e-mail: ssard@yandex.ru

Tarasova Praskovya Nikolaevna - 5th year student of the Chemical Department, Institute of Natural Sciences, NEFU, e-mail: patytya@mail.ru

Fedoseeva Valentina Ivanovna - Doctor of Chemical Sciences, professor of the chemical department, Institute of Natural Sciences, NEFU; Principal Research Scientist of the Melnikov Permafrost Institute of the SB RAS, e-mail: vifgoreva@gmail.com

Dyakonov Afanasiy Alekseevich - leading engineer of the educational, scientific and technological laboratory "Technology of polymer nanocomposites", Institute of Natural Sciences, NEFU; Leading Engineer of the Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North of the SB RAS, e-mail: afonya71185@mail.ru

МАКРОКИНЕТИКА РЕАКЦИИ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ В ВОДЕ

О.Н. Морозова, О.Б. Кудряшова, А.А. Антонникова, А.А. Павленко, С.С. Титов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск

В работе исследуется макрокинетика реакции с водой порошков алюминия разной дисперсности. Анализируются результаты эксперимента, в котором водные суспензии порошков алюминия нагревали до 60°C при постоянном перемешивании. В эксперименте измерялось давление водорода и температура в реакторе. Обсуждаются эмпирические формулы, описывающие кинетику топохимических реакций в приложении к рассматриваемой задаче. Высказано предположение, что важнейшим параметром, определяющим скорость реакции и выход конечного продукта (водорода), является удельная поверхность частиц порошка. Рассмотрены вопросы безопасности проведения реакции нанопорошков алюминия в воде. Для этого используется критерий Франк-Каменецкого, определяющий условия теплового взрыва в системе. Показано, что увеличение массы и удельной поверхности алюминиевого порошка, температуры разогрева смеси могут создать условия теплового взрыва в реакторе. Решение проблемы поиска кинетических параметров реакции дисперсного алюминия с водой актуально в связи с разработкой источников водорода для топливных элементов. Найденные закономерности протекания реакции на практике могут быть использованы для расчета технических параметров систем генерации водорода.

Ключевые слова: макрокинетика, порошок алюминия, генерация водорода, тепловой взрыв.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время алюминиевые порошки широко используются в различных областях промышленности при производстве оптических волокон, полупроводников, медикаментов, в качестве энергетической добавки в топлива, для изготовления композитных материалов, в лакокрасочной и строительной промышленности и т.д. В [1, 2] предлагается использовать реакцию на основе алюминиевого порошка и водных растворов для генерации водорода. Этот процесс не требует особых условий проведения и начинается мгновенно при комнатной температуре, после разрушения оксидного слоя на поверхности алюминия.

Возрастающий интерес исследователей к реакции окисления алюминия водой так же связан с перспективой использовать этот процесс в малогабаритных автономных генераторах водорода, а именно для питания водородно-воздушных топливных элементов или энергоустановок на их основе. Поскольку побочными продуктами окисления алюминия водой являются водород, тепло и твердые продукты окисления этот процесс характеризуется экологичностью, а установки на его основе – высоким КПД. Кроме того, устраняется необходимость транспортировки и хранения полученного водорода, так как его можно генерировать непосредственно на месте потребления. Это, в свою очередь упрощает конструкцию таких устройств [3, 4].

Основная трудность в реализации данного процесса при невысоких температурах состоит в преодолении стерических ограничений, создаваемых

оксидным покрытием, пассивирующим поверхность металла, и твердыми продуктами реакции, образующимися при окислении. [5]. Так как окисление алюминия водой является экзотермической реакцией и сопровождается ростом давления, при проектировании генераторов водорода необходимо рассмотреть параметры протекания и условия безопасного проведения такой реакции. Поэтому, целью работы является получение кинетических параметров и условий развития теплового взрыва в реакции порошка алюминия с водой для порошков различной дисперсности.

ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА ТОПОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНИЯ С ВОДОЙ

Реакция взаимодействия алюминия с водой относится к классу топохимических реакций, так как проходит в локальной области на границе раздела фаз. Для описания кинетики таких реакций применяют уравнение Ерофеева [6, 7]:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n), \quad (1)$$

где α – степень превращения алюминия (относительная величина), t – время, k – константа скорости, n – кинетический параметр.

Скорость превращения алюминия описывается дифференциальной формой уравнения (1):

$$v(t) = \frac{d\alpha}{dt} = nk^{1/n} [-\ln(1-\alpha)]^{1-1/n} (1-\alpha). \quad (2)$$

Динамика реакции может быть описана с помощью модели сжимающегося ядра [8]. В частных случаях, когда известна лимитирующая стадия на границе раздела фаз (диффузия продуктов реакции

или химическое превращение на поверхности частиц) применяют другие эмпирические формулы. Если твердая частица имеет сферическую форму, реагирует с жидкостью изотермически, реакция лимитируется процессами на границе раздела фаз (поверхности частиц), уравнение для степени превращения имеет вид [4]:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt. \quad (3)$$

Если реакция лимитируется диффузией продуктов, то уравнение для степени превращения запишется следующим образом:

$$1 - 2/3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = kt. \quad (4)$$

Соответствующие выражения для скорости реакции:

– в случае лимитирующей стадии химической реакции на поверхности:

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = 3k(1 - \alpha)^{2/3}; \quad (5)$$

– в случае лимитирующей стадии диффузии продуктов реакции:

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{2}{3} \frac{k}{(1 - \alpha)^{-1/3} - 1}. \quad (6)$$

Скорость реакции порошка алюминия с водой с образованием водорода происходит тем быстрее (меньше время индукции, выше скорость превращения, меньше время окончания реакции), чем выше дисперсность исходного порошка. Это подтверждается многочисленными исследованиями [7-10]. Следует отметить, что грубодисперсные порошки алюминия реагируют с водой в течение нескольких месяцев, что делает их непригодными для использования в качестве источника водорода. Нанодисперсные порошки алюминия реагируют с водой в тех же условиях в течение нескольких минут [11]. Во всех работах данное явление связывают с увеличением поверхности, на которой проходит реакция, с уменьшением размеров частиц (при одной и той же массе вещества). Но нужно отметить, что суммарная поверхность частиц не равна сумме поверхности частиц с известными размерами, если считать эти частицы сферическими. Видимые в микроскоп частицы представляют собой, как правило, агломераты с порами и каналами, и суммарная поверхность реакции на таких агломератах больше (иногда во много раз).

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

При нагревании смеси порошка алюминия с водой скорость реакции увеличивается в соответствии с законом Аррениуса:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (7)$$

Поэтому для ускорения реакции практически во всех работах используется предварительный нагрев суспензии до 50–80°C.

С другой стороны, в процессе реакции возможен саморазогрев суспензии. В работе [12] экспериментально установлено, что взаимодействие нанопорошков алюминия с водой, если взять соотношение $H_2O:Al = 6$ и менее, сопровождается интенсивным саморазогревом, испарением воды и спеканием частиц. Поэтому при проектировании реакторов следует учитывать явления саморазогрева.

В работе [7] экспериментально получены значения предэкспоненты k_0 (204000 с⁻¹) и энергии активации E ($E/R = 4714.6$ К) для реакции наноалюминия со слабыми щелочными растворами.

В работе [9] найдены величины энергии активации от 64.2 кДж/моль до 88.7 кДж/моль при увеличении размеров частиц от 98.38 нм до 24.94 мкм. Отмечен нелинейный рост энергии активации с ростом средних размеров частиц D_{cp} . Более высокая энергия активации означает, что скорость реакции увеличивается быстрее с ростом температуры. Зависимость энергии активации от размеров частиц авторы [9] связывают с различной шириной функции распределения у высокодисперсных и грубодисперсных порошков (у грубодисперсных ширина распределения больше, а значит, частицы вступают в реакцию постепенно, от более мелких до более крупных).

В работе [13] решается задача поиска критических условий теплового взрыва для цилиндрического реактора, в котором поддерживается реакция окисления порошка алюминия. Применяется критерий Франк-Каменецкого $Fk > 2$ (в цилиндрическом случае).

Продолжая идею, изложенную в [8], мы предлагаем записать критическое выражение для теплового взрыва в реакторе в виде:

$$Fk = E \cdot Q \cdot S \cdot k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \frac{L^2}{\lambda RT_0^2} > 2, \quad (8)$$

где Q – тепловой эффект химической реакции, λ – коэффициент теплопроводности, L – радиус реактора, T_0 – начальная температура, S – суммарная поверхность. Как уже отмечено, в общем случае суммарная поверхность, на которой протекает химическая реакция, не равна поверхности сферических частиц алюминия, так как эти частицы представляют собой пористые агломераты с более или менее развитой поверхностью. Удельную площадь поверхности $S_{уд}$ можно определить экспериментально (например, с помощью метода БЭТ), тогда $S = S_{уд} \cdot m$, где m – масса порошка, участвующего в реакции.

При проектировании реактора необходимо учитывать выражение для условий теплового взрыва, чтобы не допустить (как минимум) испарения воды и спекания частиц.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для проведения экспериментов по окислению порошка алюминия водой были подготовлены образцы водных суспензий порошков алюминия различной дисперсности с массовым соотношением порошка к воде: 1 : 100. На поверхности порошка имеется пленка оксида алюминия. Поэтому для инициирования реакции мы непрерывно перемешивали суспензию и нагревали ее до $T_0 = 60^\circ\text{C}$. Как только давление в реакторе начало расти, нагрев прекращался, но перемешивание суспензии продолжалось. Радиус реактора $L = 78$ мм. В эксперименте получена зависимость $P(t)$ давления в камере от времени, $T(t)$ – температуры от времени. Чтобы получить из этих данных экспериментальную зависимость $\alpha(t)$, воспользуемся уравнением Клапейрона-Менделеева:

$$\alpha = \frac{PV}{n_0RT},$$

где V – объем реактора за вычетом объема, занятого водой и порошком, n_0 – теоретическое количество молей водорода при реакции всего металла, R – универсальная газовая постоянная.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана кинетическая зависимость степени превращения алюминия от времени реакции в экспериментах с двумя порошками алюминия: Alex и АСД-10. Сплошной кривой показана расчетная зависимость (в соответствии с уравнением (1)), точками – экспериментальные данные.

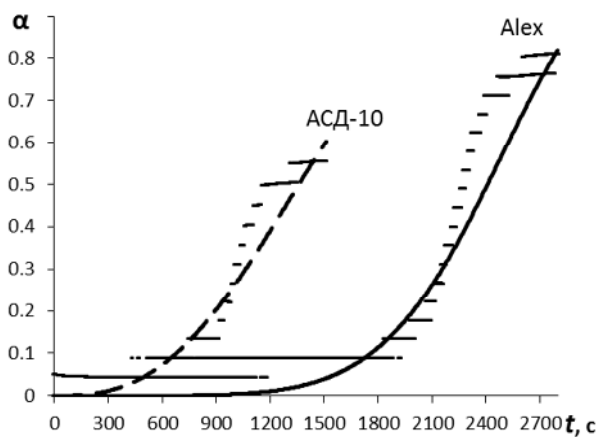


Рис. 1. Зависимость степени превращения алюминия от времени для порошков АСД-10, Alex: точки – эксперимент, линии – расчет (уравнение (1))

Реакция порошка наноалюминия Alex с водой начинается раньше, но заканчивается позже, чем для мелкодисперсного АСД-10. Это объясняется большим количеством примесей в составе Alex (активный алюминий 76%) по сравнению с АСД-10 (96%), которые меняют кинетику реакции в сторону замедления. Однако, конечная степень превращения

α_{max} и выход конечного продукта (водорода) при использовании нанопорошка алюминия получаются максимальными среди исследованных. В целом, время начала (t_i) и время окончания (t_e) реакции имеет тенденцию к уменьшению с ростом удельной поверхности частиц.

В табл. 1 приведены некоторые характеристики исследуемых порошков и рассчитанные кинетические параметры реакции окисления в воде.

Табл. 1. Кинетические параметры реакции порошков алюминия различной дисперсности в воде

Марка	$D_{\text{ср.}}, \text{мкм}$	$S_{\text{уд.}}, \text{м}^2/\text{г}$	$t_i/t_e, \text{с}$	α_{max}	n	$k, 1/\text{с}$
ПА-3	122.1 – 213.3	0.03	261/3024	0.222	2.2	6.74E-09
АСД-0	20.8 – 40.6	0.11	270/5276	0.178	0.4	6.04E-3
АСД-1	20 – 30	0.14	192/5130	0.224	0.4	8.44E-3
АСД-4	3.0 – 12.5	0.36	219/3393	0.223	0.8	3.99E-4
АСД-6	1.6 – 3.4	0.58	30/3008	0.604	0.4	2.17E-2
АСД-10	1.5 – 2.9	0.94	30/1539	0.602	2.7	2.41E-09
Alex	0.12 – 0.18	1.2	10/3059	0.817	6	3.57E-21

Нужно отметить, что в реакциях порошков время индукции уменьшается, а максимальная степень превращения увеличивается с ростом дисперсности частиц. Для более крупнодисперсного ПА-3 время индукции составляет 261 с, а для Alex – 10 с. Это качественно соответствует результатам работы [9]. Максимальная степень превращения алюминия в реакции с водой возрастает, приблизительно, линейно с ростом удельной поверхности частиц (рис. 2).

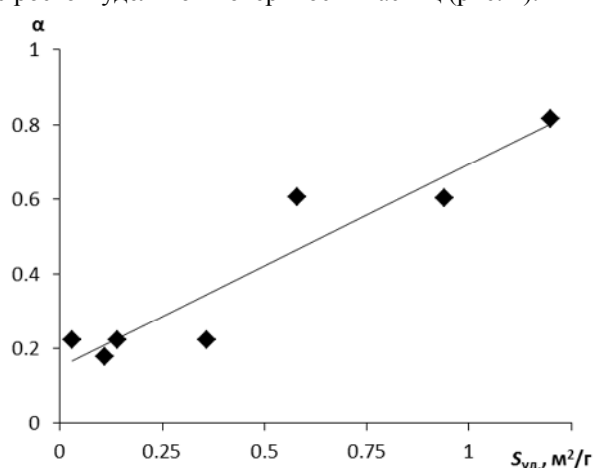


Рис. 2. Зависимость максимальной степени превращения алюминия в реакции с водой от удельной поверхности частиц. Точки – эксперимент, линия – тренд линейной аппроксимации со степенью достоверности $R^2 = 0.89$

Для большинства порошков $n < 1$, значит, реакция лимитируется диффузией воды через поверхностный

слой оксида. В случае с высокодисперсным порошком Alex аппроксимация достигается при величинах $n \gg 1$, что свидетельствует о том, что реакция находится в кинетической области.

Из проведенных расчетов следует, что уравнение (1) хорошо описывает кинетику окисления грубодисперсных порошков алюминия, что соответствует выводам работы [7]. Выражение (1) является более универсальным, чем частные уравнения (3) и (4) для отдельных лимитирующих процессов, и как показали наши расчеты, лучше описывает динамику окисления алюминия в воде на всех стадиях процесса. Это связано, по-видимому, с тем, что на разных стадиях окисления лимитирующим процессом может являться либо химическая реакция на поверхности, либо диффузия.

Обобщая результаты работы [4], где найдена экспериментальная зависимость энергии активации реакции окисления алюминия в воде от размеров частиц, мы получили линейную аппроксимацию вида:

$$E = 0.889D + 64.552, \quad (9)$$

где D – средний диаметр частиц, мкм, E – энергия активации химической реакции, кДж/моль.

В условиях нашего эксперимента значения критерия $Fk \ll 1$. Действительно, в наших экспериментах, практически, не происходило саморазогрева смеси. При этом, как показывают расчеты, Fk резко растет с ростом удельной поверхности и уменьшением размеров частиц порошка. Также, Fk растет с ростом температуры разогрева (рис. 3).

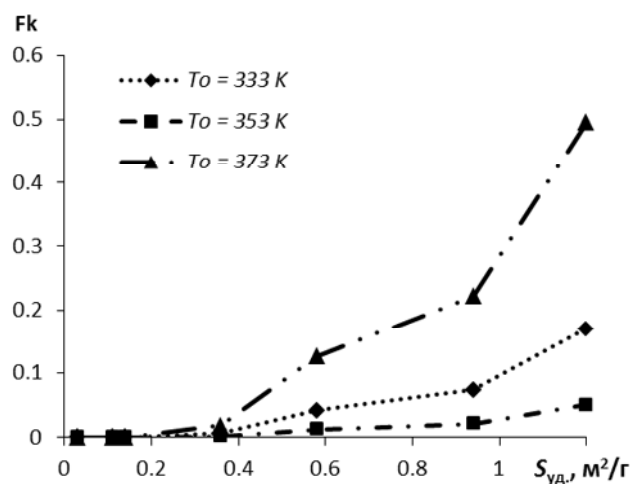


Рис. 3. Зависимость критерия Fk от площади удельной поверхности порошка и температуры разогрева

Сделаем расчет критической площади поверхности порошка, приводящей к тепловому взрыву, пользуясь уравнением (8). Для этого сначала проведем аппроксимацию зависимости удельной поверхности по экспериментальным данным, приведенным в табл. 1. Удельную поверхность в зависимости от среднего диаметра частиц D можно со

степенью достоверности $R^2 = 0.89$ описать выражением:

$$S_{уд} = 0.791D^{-0.55}. \quad (10)$$

Тогда выражение (8) с учетом (9) и (10) можно решить относительно критического диаметра частиц порошка алюминия $D_{кр.}$, такого, что если средний диаметр частиц меньше этой величины, то в системе произойдет тепловой взрыв. На рисунке 4 показана зависимость критического диаметра частиц от температуры разогрева для разных значений массы порошка, участвующего в реакции.

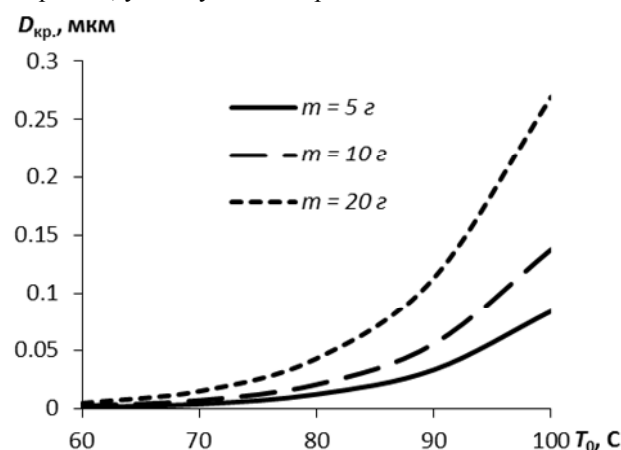


Рис. 4. Зависимость критического диаметра частиц от массы порошка и температуры нагрева суспензии

Можно отметить, что при увеличении массы порошка и температуры нагрева критический диаметр резко возрастает и приближается к размерам частиц (агломератов) у нанопорошков алюминия. Нанопорошки показывают лучшие характеристики с точки зрения выхода конечного продукта (водорода) и скорости реакции, но требуется осторожность при обращении с ними, чтобы не допустить развития теплового взрыва.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проанализированы экспериментальные данные по окислению порошков алюминия различной дисперсности в воде. Найдены кинетические параметры эмпирического уравнения Ерофеева, описывающего кинетику топокхимических реакций, для каждого из порошков (табл. 1). Зависимость максимальной степени превращения алюминия (и выхода конечного продукта) от удельной поверхности частиц порошка оказалась близкой к линейной (рис. 2). Именно удельная поверхность порошка, а не средний размер частиц, по-видимому, является характеристикой, определяющей кинетику процесса окисления.

Найдено аппроксимирующее выражение для эмпирической зависимости, связывающей удельную поверхность со средним размером частиц для

исследуемых порошков. Это позволило получить уравнение для критического диаметра частиц на основе критерия Франк-Каменецкого для цилиндрического реактора. Если средний диаметр частиц порошка будет меньше критического диаметра, то в системе произойдет тепловой взрыв. Это немедленно приведет к испарению воды и спеканию частиц, реакция прекратится. В расчетах показано, что при массе порошка 10–20 г и нагреве суспензии 80–90 г критический диаметр частиц приблизительно соответствует среднему диаметру частиц нанопорошков алюминия (рис. 4).

Нанопорошок алюминия показывает наибольшую скорость реакции и максимальный выход водорода, но при обращении с ним требуется осторожность, чтобы слишком большой разогрев смеси и масса порошка не привели к тепловому взрыву в реакторе.

Работа выполнена при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Милинчук, В.К. Автономный генератор водорода на основе химического разложения воды алюминием / В.К. Милинчук, Э.Р. Клишпонт, В.И. Белозеров // Известия высших учебных заведений. Ядерная энергетика. – 2015. – №. 2. – С. 49–59.
2. Морозова, О.Н. Способы получения водорода / О.Н. Морозова, А.А. Павленко, С.С. Титов // Южно-Сибирский научный вестник. – 2019. – №. 4. – С. 188–194.
3. Шайтура, Н.С. Изучение механизма низкотемпературного окисления микроразмерного порошка алюминия водой / Н.С. Шайтура, О.О. Ларичева, М.Н. Ларичев // Химическая физика. – 2019. – Т. 3. – № 3. – С. 9–23.
4. Окисление тонкодисперсной пудры алюминия воздухом и водой / С.А. Антипина [и др.] // Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91. – № 1. – С. 58–64.
5. Определение оптимальных параметров реакции получения водорода на основе окисления нанопорошка алюминия водой / М.Ю. Степкина [и др.] // Южно-Сибирский научный вестник. – 2017. – №. 4. – С. 43–47.
6. Дельмон, Б. Кинетика гетерогенных реакций : пер. с франц [Текст] / Б. Дельмон. – М.: Мир, 1972. – 556 с.
7. Макрокинетика взаимодействия электровзрывных нанопорошков алюминия с водой и водными растворами / А.В. Коршунов [и др.] // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2008. – Т. 312. – №. 3. – С. 5–10.
8. In situ generation of hydrogen from water by aluminum corrosion in solutions of sodium aluminate / L. Soler [и др.] // Journal of Power Sources. – 2009. – Т. 192. – №. 1. – С. 21–26.
9. Reaction of Al powder with water for hydrogen generation under ambient condition / W.Z. Gai [и др.] // International journal of hydrogen energy. – 2012. – Т. 37. – №. 17. – С. 13132–13140.
10. Sarathi, R. Influence of nano aluminium powder produced by wire explosion process at different ambience on hydrogen generation / R. Sarathi, B. Sankar, S. Chakravarthy // Journal of Electrical Engineering. – 2010. – Т. 61. – №. 4. – С. 215–221.
11. Ильин, А.П. Об активности порошков алюминия / А.П. Ильин, А.А. Громов, Г.В. Яблунский // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – №. 4. – С. 58–62.
12. Астанкова, А.П. О кинетике саморазогрева в реакции нанопорошка алюминия с жидкой водой / А.П. Астанкова, А.Ю. Годымчук, А.А. Громов // Журн. физ. химии. – 2008. – Т. 82. – №. 11. – С. 2126–2134.

13. Мохин, Г.Н. Критические явления в реакции алюминия с водой [Текст] / Г.Н. Мохин, В.М. Шмелев // Горение и взрыв. – 2016. – Т. 9. – №. 2. – С. 120–127.

Морозова Ольга Николаевна – аспирант, м.н.с., Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, тел. (3854)305847, e-mail: morozova_olga15@mail.ru.

Кудряшова Ольга Борисовна – д.ф.-м.н., с.н.с., Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, тел. +79059245444, e-mail: olgakudr@inbox.ru.

Антонникова Александра Александровна – к.ф.-м.н., н.с., Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, тел. +79069642228, e-mail: antonnikova.a@mail.ru.

Павленко Анатолий Александрович – д.ф.-м.н., г.н.с., Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, тел. (3854) 30-58-47, e-mail: pavlenko@ipcet.ru.

Титов Сергей Сергеевич – к.т.н., зам. дир. по н. р., заведующий лабораторией физики преобразования энергии высокоэнергетических материалов, Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, тел. (3854)301725, e-mail: titov@ipcet.ru.

MACROKINETICS FOR REACTION OF ALUMINUM POWDERS IN WATER

O.N. Morozova, O.B. Kudryashova, A.A. Antonnikova, A.A. Pavlenko, S.S. Titov

Institute for problems of chemical and energetic technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Biysk

Abstract – The macrokinetics for the reaction of different dispersion aluminum powders with water is studied. The results of an experiment in which aqueous suspensions of aluminum powders were heated to 60°C with constant mixing are analyzed. In the experiment, the pressure of hydrogen and the temperature in the reactor were measured. Empirical formulas that describe the kinetics of topochemical reactions as applied to the problem under consideration are described. It has been suggested that the specific parameter of the powder particles is the most important parameter determining the reaction rate and yield of the final product (hydrogen). The safety issues of the reaction of aluminum nanopowders in water are considered. Frank-Kamenetsky criterion which determines the conditions of a thermal explosion in the system is used for this. It is shown that an increase in the mass and specific surface of aluminum powder and the temperature of heating the mixture can create conditions for thermal explosion in the reactor. The solution to the problem of finding the kinetic parameters of the reaction of dispersed aluminum with water is relevant in connection with the development of hydrogen sources for fuel cells. The found patterns of the reaction in practice can be used to calculate the technical parameters of hydrogen generation systems.

Index terms: macrokinetics, aluminum powder, hydrogen generation, thermal explosion.

REFERENCES

1. Milinchuk, V. K., E. R. Klinshpont, and V. I. Belozerov, "Autonomous hydrogen generator based on the chemical decomposition of water by aluminum," *Bulletin of the University. Nuclear power engineering*, no. 2, pp. 49–59, 2015.
2. Morozova, O. N., A. A. Pavlenko, and S. S. Titov, "Hydrogen production methods," *South-Siberian Scientific Bulletin*, no. 4, pp. 188–194, 2019.
3. Shajtura, N. S., O. O. Laricheva, and M. N. Larichev, "Study of the mechanism of low-temperature oxidation of micro-sized aluminum powder with water," *Chemical physics*, vol. 3, no. 3, pp. 9–23, 2019.
4. Antipina, S. A., S. V. Zmanovskij, A. A. Gromov, and A. S. Konovalov, "Oxidation of fine aluminum powder by air and water," *Journal of physical chemistry*, vol. 91, no. 1, pp. 58–64, 2017.
5. Stepkina, M. Yu., A. A. Antonnikova, I. V. Kazancev, S. S. Titov, E. V. Muravlev, and O. B. Kudryashova, "Determination of optimal parameters of reaction for hydrogen production based on the oxidation of aluminum nanopowder with water," *South-Siberian scientific bulletin*, no. 4, pp. 43–47, 2017.
6. Del'mon, B., *Kinetics of heterogeneous reactions: translation from French*, B. Del'mon, Moscow: Mir Publishers, 1972.
7. Korshunov, A. V., E. B. Golushkova, D. O. Perevezenceva, and A. P. Il'in, "Macrokinetics of the interaction of electric explosive nanopowders of aluminum with water and aqueous solutions," *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, vol. 312, no. 3, pp. 5–10, 2008.
8. Soler, L., A. M. Candela, J. Macanas, M. Munoz, and J. Casado, "In situ generation of hydrogen from water by aluminum corrosion in solutions of sodium aluminate," *Journal of Power Sources*, vol. 192, no. 1, pp. 21–26, 2009.
9. Gai, W. Z., W. H. Liu, Z. Y. Deng, and J. G. Zhou, "Reaction of Al powder with water for hydrogen generation under ambient condition," *International journal of hydrogen energy*, vol. 37, no. 17, pp. 13132–13140, 2012.
10. Sarathi, R., B. Sankar, and S. "Chakravarthy Influence of nano aluminium powder produced by wire explosion process at different ambience on hydrogen generation," *Journal of Electrical Engineering*, vol. 61, no. 4, pp. 215–221, 2010.
11. Il'in A. P., A. A. Gromov, and G. V. Yablunovskij, "About the activity of aluminum powders," *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, vol. 37, no. 4, pp. 58–62, 2001.
12. Astankova A. P., A. Yu. Godymchuk, and A. A. Gromov, "On the kinetics of self-heating in the reaction of aluminum nanopowder with liquid water," *Journal of physical chemistry*, vol. 82, no. 11, pp. 2126–2134, 2008.
13. Mohin G. N., and V. M. Shmelev, "Critical phenomena in the reaction of aluminum with water," *Combustion and explosion*, vol. 9, no. 2, pp. 120–127, 2016.

Morozova Olga Nikolaevna – postgraduate, junior research scientist, Institute for problems of chemical and energetic technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, ph. (3854)305847, e-mail: morozova_olga15@mail.ru.

Kudryashova Olga Borisovna – Doctor of physical-mathematical sciences, senior researcher, Institute for problems of chemical and energetic technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, ph. +79059245444, e-mail: olgakudr@inbox.ru.

Antonnikova Alexandra Alexandrovna – Candidate of Physical-mathematical sciences, researcher, Institute for problems of chemical and energetic technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, ph. (3854)301869, e-mail: antonnikova.a@mail.ru.

Pavlenko Anatoliy Aleksandrovich – Doctor of Physical-mathematical sciences, chief researcher, Institute for problems of chemical and energetic technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, ph. (3854) 30-58-47, e-mail: pavlenko@ipcet.ru.

Titov Sergey Sergeyevich – Candidate of Technical Sciences, Deputy Director for Research, head of laboratory of physics of transformation of energy of high-energy materials, Institute for problems of chemical and energetic technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences ph. (3854)301725, e-mail: titov@ipcet.ru.

ИНФОРМАЦИОННАЯ ЭКОНОМИКА БЕЛАРУСИ И МЕЖДУНАРОДНЫЕ ЭКОНОМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

А.М. Баранов

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, г. Гомель, Республика Беларусь

Рассматривается социальная направленность перехода к информационной экономике с позиции удовлетворения индивидуальных потребностей с помощью современного информационного производства и средств коммуникации. Исследуются основные приоритеты развития Беларуси при переходе к информационной экономике, анализируются информационно-технологические показатели развития экономики Республики Беларусь в сравнении с показателями других стран. Исследуется карта позиционирования стран по параметрам развития сектора информационных технологий и научно-исследовательских разработок, исследуется вариативность развития экономики Республики Беларусь с учётом использования антропогенных факторов. Рассматривается информационный сценарий развития экономики Беларуси.

Ключевые слова: информационные технологии, инновации, научные исследования и разработки, электронный бизнес, сетевые предприятия, компьютеризация, высокие технологии.

ВВЕДЕНИЕ

Процесс становления информационной экономики – это сложное комплексное явление, связанное с изменениями в системе производительных сил и общественных отношений. Вследствие поиска перспективных вариантов дальнейшего развития государства актуальными становятся исследования в области информационной экономики. Особое значение подобные исследования имеют для Беларуси, где в последнее время стали наблюдаться инфраструктурные изменения в направлении информатизации, увеличивается количество пользователей Интернета, усиливаются позиции страны в области применения информационных технологий (ИТ), растёт число инновационно активных предприятий. Более того, Республика Беларусь обладает значительным интеллектуальным потенциалом. Всё это будет способствовать обеспечению стабильного экономического роста и занятию достойного места в мировой экономике. Таким образом, цель исследования – разработать стратегию становления информационной экономики Беларуси с учётом глобальных техногенических факторов развития..

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Антропогенный метод информационно-временного анализа в исследовании сложных систем, к которым относится и совокупность институтов информационной экономики, позволяет установить единое проявление субстанциональной природы компонентов модели информационной системы. Единое общее основание информации на субстанциональном уровне, то есть информационное взаимодействие, делает различные элементы модели информационной экономики качественно однородными и сопоставимыми друг с другом. Все

внешние формы выражения и характеристики, присущие различным формам интеллектуального потенциала, могут быть сведены к его информационным составляющим. В информационной экономике, где доминируют высокоинтеллектуальные социально-экономические структуры, формируется технологическая база социального интеллекта, которая характеризуется: а) сетевой структурой; б) высокоразвитыми средствами коммуникации; в) социальной памятью; г) существованием слоя высокоинтеллектуальной элиты; д) высококвалифицированными специалистами; е) наличием интеллектуального рынка обмена идеями и информацией [1–4].

Антропогенный метод информационно-временного анализа пронизывает все остальные методы, связывая их единым ядром взаимодействия информации и человека во времени. Усложнение социально-экономической деятельности по мере нарастания технологических преобразований способствовало гуманизации воспроизводственного процесса, выдвижению человека в качестве его цели, что является глобальной тенденцией, одним из основных методологических принципов информационной экономики. Экономическая основа этого – преодоление индустриального способа производства, всемерная информатизация экономики и общества, интеллектуализация производства и труда, гармоничное развитие личности каждого индивида. В этих условиях происходят глубокие **количественные и качественные изменения в системе индивидуальных и общественных потребностей**. Возникает новая социальная структура общества, имеющая постиндустриальную систему потребностей, основу которой составляют новые знания, время и информация. Как отмечают Д.Белл, М. Кастельс, Д. Грусски, И.В. Монахова [5] в информационной экономике происходит изменение

социальной направленности экономического развития, отличной от классовой иерархии индустриального общества (таблица 1).

Табл. 1 – Социальная направленность информационных потребностей

Сферы социального развития	Направленность (вектор) развития индустриального общества	Направленность (вектор) развития постиндустриального / информационного общества
Направленность технологического развития	Дифференциация и непосредственная коллективность	Индивидуализация
Направленность производства	Прибыль/ Власть	Удовлетворение индивидуальных потребностей
Характер труда	Репродуктивный	Творческий, нестандартизированный
Направленность Потребления	Массовое стандартизированное	Индивидуальное
Характер социальных отношений	Неравенство статусная согласованность статусная рассогласованность	Неравенство на основе меритократических принципов

Как видим из таблицы 1, *постиндустриальное и информационное общества* ориентированы на индивида, **удовлетворение индивидуальных потребностей** с помощью современного информационного производства и средств коммуникации, позволяющих донести данные потребности напрямую производителю.

В XXI веке на первый план вышел потребитель: он желает не просто дешевых (результат массового производства индустриального общества) и качественных (результат эффективной специализации постиндустриализма) товаров и услуг, но и удовлетворяющих его индивидуальные запросы, которые *постоянно меняются во времени*. Решающим фактором конкуренции в эру потребителя стала способность производителей совместить индивидуальные покупательские предпочтения с эффективной системой производства и планирования на базе информационно-технологий (просьюмеризм). Развитие систем электронной торговли позволяет компаниям не только достичь максимальной аудитории потребителей, но и дает покупателям возможность донести до производителя сведения об индивидуальных предпочтениях. Например, любой желающий может через сайт фирмы Nike заказать себе кроссовки желаемого фасона и расцветки с вышитым на них собственным именем, и они обойдутся всего на 10 долларов дороже стандартной пары из магазина. Одним из наиболее перспективных направлений в медицине становится «индивидуальная фармацевтика», когда лекарство будет изготавливаться в расчете на конкретного

больного с учетом всего комплекса особенностей его организма.

Необходимо отметить, что *информация, знания и ИТ*, их объединяющее, являются *связующим элементом* между информационным и антропогенным обществами, поскольку они становятся не только способом и объектом производства, коммуникации и управления, но и *средством совершенствования интеллектуальных и творческих способностей человека*. Новый уровень развития ИТ – *беспроводной Интернет, видеотелефония* и другие приводит к повышению уровня информационных коммуникаций, сокращению времени передачи информации как между отдельными людьми, так и между организациями, регионами, странами, в связи с чем возрастает интенсивность международных отношений, идёт широкое развитие экономического, научного и образовательного сотрудничества, начинается новый этап в развитии международного разделения труда и занятости населения (особенно в информационной сфере).

Технологическая готовность к инновациям является одним из основных факторов построения эффективной информационной экономики Беларуси. Развитая информационная инфраструктура позволяет резко увеличить частоту инноваций, по совокупности превращающихся в инновационный поток. В этом смысле *информационную экономику представляют как экономику инновационных потоков*, ведущую, в конечном счёте, к становлению новых общественно-экономических отношений.

По методике, разработанной Н.В. Барановой [6], оценка уровня развития информационного сектора экономики Беларуси в сравнении с развитыми странами и странами с переходной экономикой проводилась нами в разрезе:

1) телекоммуникационного сектора (по показателям обеспеченности услугами телефонной связи, СМТ, ИТ) для получения доступа к информационным (сетевым) ресурсам;

2) научно-образовательной сферы (по показателям обеспеченности населения услугами образования и результатами исследовательской деятельности).

К выбранным показателям предъявлялись следующие требования:

- для объективности оценки каждая отрасль должна быть охарактеризована несколькими показателями;

- показатели должны быть вторичными (расчётными), чтобы обеспечить их сопоставимость на уровне стран с разной численностью населения.

Все перечисленные секторы в каждой стране обеспечивают необходимые процессы информационного воспроизводства, связанные с генерацией и переработкой знаний и информации, их распределением (распространением), обменом и

потреблением. В каждой стране реализация этапов общественного воспроизводства информации имеет разные возможности, так как объясняется степенью развития указанных секторов в данный период.

Кластеризация стран по критериям, приведённым в таблице 1 была проведена *методом К-средних* с помощью системы «STATISTICA 6.0». В результате проведённого анализа получены кластеры, подтверждающие существование различий в формируемой информационной экономике развитых и стран с переходной экономикой. Для каждой страны по методике сводного показателя рассчитаны обобщённые характеристики уровня развития ИТ-сектора и сферы НИР, так как именно в этих секторах проявилась неоднородность развития, обусловившая типологизацию информационной экономики (таблица 2).

Таб. 2 – Обобщенные характеристики уровня информатизации

Кластеры (ИТ-НИР)	№	Страна	СП по ИТ	СП по НИР	ВВП на душу населения
Страны с переходной экономикой					
1-2	1	Польша	0,117	0,051	0,159
	2	Словакия	0,178	0,112	0,191
	3	Литва	≈0,164	0,073	0,174
	4	Латвия	≈0,223	0,084	0,148
1-3	5	Чехия	0,197	0,145	0,263
	6	Венгрия	0,128	0,167	0,250
2-2	7	Эстония	≈0,420	0,114	0,217
3-1	8	Россия	0,039	0,123	0,101
3-2	9	Болгария	0,068	0,063	0,078
	10	Беларусь	0,022	0,067	0,058
3-4	11	Киргизия	≈0,014	0,091	0,011
	12	Молдавия	≈0,035	0,054	0,015
3-5	13	Румыния	0,077	0,035	0,085
Развитые страны					
1-1	1	Великобритания	0,579	≈0,352	0,889
1-2	2	Швеция	0,677	≈0,651	0,965
	3	Нидерланды	0,623	0,457	0,891
2-1	4	Канада	0,568	≈0,260	0,766
2-3	5	США	0,647	≈0,577	1
3-1	6	Германия	0,416	0,382	0,833
	7	Франция	0,349	≈0,382	0,850
3-2	8	Финляндия	0,500	0,643	0,897
	9	Япония	0,481	0,549	0,907

Алгоритм определения совокупного показателя (СП) применительно к данному исследованию сводится к следующему:

- выбирается набор $\{x_l\}$ ($l = \overline{1, k}$) показателей,

характеризующих влияние выделенных секторов на процессы информатизации общества разных стран;

- формируется совокупность, характеризующая исходными показателями;

- проводится стандартизация всех показателей на основании расчёта значений функции равномерного распределения;

- по каждому кластеру определяются сводные показатели уровня развития отдельных секторов. Сводные показатели рассчитываются по формуле средней арифметической для каждой страны и характеризуют обобщённое влияние выделенных секторов на уровень развития экономики [6].

Пределы изменения значений сводных показателей по ИТ и по НИР, согласно методике расчёта, колеблются от 0 до 1, соответственно, чем лучше состояние явления, тем ближе показатель к 1.

В качестве показателя, характеризующего состояние экономического развития страны, выбран индекс ВВП на душу населения. По данным табл. 1 в сформированных кластерах уровень ВВП на душу населения стран сопоставим по значению, особенно это заметно в группе стран с переходной экономикой. Полученный результат обобщения показателей позволил позиционировать страны из рассмотренных групп по уровню развития двух ключевых секторов информационной экономики – сектора ИТ и сферы НИР [6].

Беларусь по результатам позиционирования находится в самом начале траектории мирового информационного развития. *В качестве причин сложившегося положения* следует назвать: отставание информационной грамотности населения, недооценку интеллектуальных ресурсов, медленную адаптацию системы образования к потребностям информационного общества. Для улучшения своего положения Беларуси необходимо перейти от политики «адаптивной информационной экономики» к политике «прогрессивной информационной экономики», двигаясь в направлении траектории мирового информационного развития. Для этого необходимо проведение интенсивной научно-технической политики.

В Беларуси существуют только предпосылки формирования информационной экономики. В стране *не получили должного развития отрасли электронной промышленности – важного сегмента ИТ*, в котором производятся средства аппаратного обеспечения. Не имея собственной индустрии аппаратных средств, Беларусь отстала от стран США и ЕС на несколько десятков лет, в связи с этим её **информационный сектор экономики** должен развиваться в направлении производства информационных продуктов и **сферы информационных услуг**, в которых *требуется высококвалифицированный труд*. Потенциал интеллектуальных ресурсов в Беларуси значителен благодаря сложившейся системе образования. Таким

образом, основным детерминантом развития информационной экономики Республики Беларусь является развитие человеческого капитала и создание условий для его трансформации в интеллектуальный капитал.

Интеллектуальный капитал оказывает прямое влияние на динамику и структуру производства как в материальном, так и в нематериальном секторе экономики. При увеличении объёма производства увеличиваются затраты информационного фактора производства – интеллектуального капитала. При ограничении объёма данного фактора его стоимость возрастает, что приводит к росту себестоимости продукции. Степень ограничения определяется соотношением объёма интеллектуального капитала и объёма текущего производства. Для описания данного процесса используем модель О.С. Сухарева и С. В. Шманёва [7], которая включает три основные переменные:

- объём производства X_t ;
- объём доступных материальных ресурсов R ;
- объём интеллектуального капитала A .

Пусть в процессе производства используется объём материальных ресурсов ΔR , полученный в результате затрат созданного в прошедшем году продукта в области материальных ресурсов. В результате создаётся новый объём производства:

$$X(t+1) = p\Delta R(t). \quad (1)$$

С ростом объёма интеллектуальных ресурсов величина p будет возрастать, следовательно, в модели используется зависимость:

$$P = P_0 + Ap_1. \quad (2)$$

Расходы на интеллектуальный капитал составляют $M = eX$, при этом специфика интеллектуальной сферы такова, что скорость её прироста принципиально ограничена. Окончательно объём интеллектуальных ресурсов в следующем году равен:

$$A(t+1) = qA(t) + f \frac{M}{1 + M/A}, \quad (3)$$

где коэффициент q показывает степень распада интеллектуального капитала (освоение знаний требует времени, знания могут устаревать);

коэффициент f – скорость роста при эффективном (полноценном относительно потребности) финансировании;

$1/(1 + M/A)$ – результативность финансирования.

Объём материальных ресурсов R обычно имеет тот же масштаб, что и X . Ежегодно из него вычитается часть ΔR , затраченная на производство, часть ресурсов возобновляется естественным путём. В модели используется соотношение $\Delta R = X/(1 + g(X/R))$, где g – коэффициент, отражающий цену ресурсов. Кроме того, предполагается использовать функцию вида $b(A/A_c)^k$ для учёта возможности

освоения обществом новых информационных ресурсов за счёт информационных факторов производства. Здесь b – параметр применения информационных инноваций; A_c – некоторый критический уровень развития интеллектуальной сферы. Величина k – параметр, определяющий эффективность научной и образовательной деятельности, t_k – время, требуемое на интеграцию работника в производственный процесс.

Окончательно получаем систему уравнений:

$$X(t+1) = (p_0 + p_1 A(t)) \frac{XR}{R + gX},$$

$$R(t+1) = R(t) - \frac{XR}{R + gX} + h + [A(t) + \alpha A(t)(A_{\max} - A(t))], \quad (4)$$

$$A(t) = \frac{k_1 eX}{k_2 - k_1} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}),$$

где $X(t)$ – объём производства (эффективность деятельности);

$R(t)$ – объём доступных ресурсов;

$A(t)$ – уровень интеллектуального потенциала (объём достоверной информации);

k_1, k_2 – константы интенсивности изменения параметров;

α – коэффициент прироста интеллектуального потенциала;

g, p – коэффициенты транзитивности;

h – параметр применения информационных инноваций.

Применяя данную модель, можно рассмотреть различные сценарии развития информационной экономики Республики Беларусь.

1. На первоначальном этапе развития экономики Беларусь не располагает технологически развитым производством, однако имеет большой объём неиспользуемого человеческого и интеллектуального капитала. Рассмотрим **промышленный (неинформационный) сценарий** развития экономики Беларуси (рисунок 1). Допустим, за счёт зарубежных инвестиций мы обеспечим быстрый и значительный (в несколько раз) рост масштабов производства. При соответствующем финансировании интеллектуальной сферы её объём тоже возрастает в несколько раз. Согласно исследованиям О. С. Сухарева и С. В. Шманёва, если интеллектуальный капитал не используется в производстве (и параметр применения информационных инноваций – $b = 0$), то экономический рост будет недолгим. Произойдёт довольно быстрое исчерпание материальных факторов производства, и когда их объём упадёт ниже определённого уровня, начнётся быстрый спад в экономическом развитии. При этом или объём производства сократится в абсолютном выражении, или произойдёт замедление темпов роста, как это наблюдается в современных высокотехнологически развитых экономических системах.

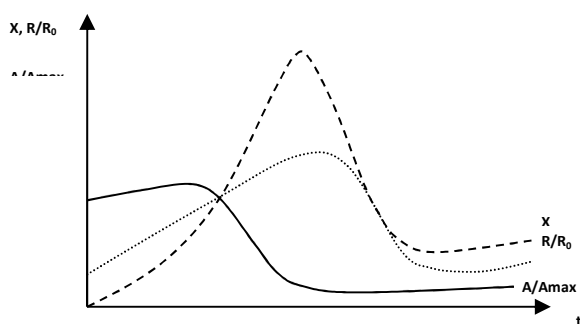


Рис. 1 – Развитие экономики при неэффективном использовании интеллектуального капитала

2. Проблемы преодоления технологического отставания страны с переходной экономикой решались в рамках разных теорий экономического развития. Академики РАН *А.Г. Аганбегян, Б.Н. Кузык* и др. Предложили концепцию инновационного прорыва [8]. Резюмируя их исследования, можно утверждать, что для реализации инновационного прорыва требуется:

- в течение трёх десятилетий обеспечить прирост ВВП на душу населения – 6–7% в год. Так, в Китае за 25 лет после «технологического скачка» среднегодовые темпы прироста ВВП составляли почти 10%, а темпы прироста уровня жизни населения – около 6%. При этом основа инновационного прорыва Китая – долгосрочная стратегия, ориентированная на прорыв; государство играло ведущую роль в реализации этой стратегии;
- при переходе к информационной экономике необходимо коренным образом изменить структуру экономики: 75–80% ВВП должен занять сектор услуг;
- среди услуг на первом месте должны быть информационные услуги, в том числе в сфере образования (не менее 10% ВВП) и науки (около 5% ВВП), а также услуги здравоохранения;
- сектор электронных товаров выходит на первое место, обойдя аграрный и промышленный секторы;
- средний срок службы оборудования должен снизиться до 10 лет; уровень ежегодных инноваций в секторе основных фондов достигнуть 10–15%;
- не обязательно повышать долю внешней торговли в ВВП, однако её структура должна измениться за счёт преимущественного роста готовой, в первую очередь наукоёмкой, продукции.

Так, реализация стратегии инновационного прорыва в области экономики знаний, по мнению академика РАН *А.Г. Аганбегяна* позволит достичь через несколько десятилетий радикального повышения качества жизни: среднемесячный доход на душу населения вырастет до 1000 долларов США, минимальная зарплата достигнет 300 долларов США, обеспеченность жильём – до 50 м² на одного человека. Государство будет сильным и эффективным в выполнении возложенных на него обществом функций.

Однако имитационное моделирование подобного сценария развития подтверждает невысокую степень его эффективности по причине того, что не учитываются институциональные факторы инновационного развития, готовность экономики воспринять инновации, информационные факторы производства, интеллектуальный капитал.

При информационном сценарии развития экономики Беларуси, допустим, что в экономике исходные параметры не изменились, но в институциональном плане произошли изменения, связанные с применением информационных инноваций. В модели это равнозначно увеличению параметра b до 1,5. Объём производства при этом падает до 30%, затем происходит его быстрое восстановление и наблюдается устойчивый рост. Таким образом, экономика достигает такого уровня технологического развития (за счёт высокой степени применения информационных инноваций, использования информационных факторов производства), что происходит замещение секторов экономики, основных факторов производства на информационные, а дальнейший рост обеспечивается исключительно информационно-интеллектуальной сферой (рисунок 2). Эта ситуация и означает стратегию «инновационного прорыва», когда страна может выйти в число высокоразвитых стран [9-10]. Для этого нужно преодоление дисфункциональных состояний всех экономических подсистем и структур управления, что означает создание условий, обеспечивающих высокий уровень применения информационных инноваций, использования интеллектуального капитала как фактора производства. Эта задача является институциональной [11], относится к сфере институционального планирования и даже проектирования экономической системы

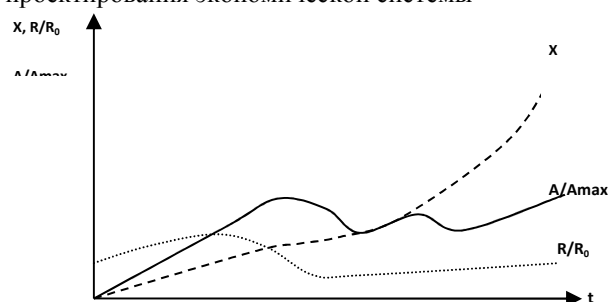


Рис. 2 – Развитие экономики при эффективном использовании интеллектуального капитала

При высокой степени применения информационных инноваций, но сокращении финансирования интеллектуальной сферы (например в 2 раза) наблюдается сценарий деградации, стагнационного развития по причине того, что интеллектуальная сфера не достигает необходимого уровня.

Если степень применения информационных инноваций недостаточна ($b=1,0$), но имеется достаточное финансирование интеллектуальной сферы, происходит выход их на уровень возобновляемых ресурсов.

Таким образом, по данной модели можно сделать следующие выводы:

Во-первых, если интеллектуальный капитал отсутствует или используется неэффективно (ниже некоторого порогового уровня), то развитие экономики может быть только экстенсивным или стагнационным. Общая эффективность экономического развития при этом низка.

Во-вторых, имеется предел финансирования интеллектуальной сферы, положение системы ниже этого предела означает конвергентный кризис интеллектуальной сферы с перспективой неконтролируемой деградации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В Беларуси не получили должного развития отрасли электронной промышленности, в которых производятся средства аппаратного обеспечения. Не имея собственной индустрии аппаратных средств, мы отстаем от стран США и ЕС на несколько десятков лет, в связи с этим наш информационный сектор экономики должен развиваться в направлении производства информационных продуктов и услуг, в которых требуется высококвалифицированный труд. Потенциал интеллектуальных ресурсов в нашей стране значителен благодаря сложившейся системе образования.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Баранов, А.М. Информационный вектор экономической системы [Текст] / А.М. Баранов, Р.М. Нижегородцев, Б.В. Сорвилов ; под ред. Б.В. Сорвилова. – Мн.: Право и экономика, 2019. – 228 с.
2. Баранов, А.М. Информация и время как новые факторы производства [Текст] / А.М. Баранов // Дружковский вестник. – 2020. – №1. – С. 266–275.
3. Berg, L. van den. Growth Clusters in European Cities: An Integral Approach [Text] / L. van den Berg, E. Braun, W. van Winden // Urban Studies. – 2001. – Vol. 38, № 1. – P. 186–205.
4. Бадалов, Л. М. Эффективное управление инновациями и интеллектуальный капитал компании [Текст] / Л. М. Бадалов, А. В. Гришин // Инновационный менеджмент. – 2006. – № 1. – С. 2–6.
5. Манахова И.В. Трансформация потребления в информационной экономике [Текст] : дис. ... д-ра экон. наук : 08.00.01. – М., 2014. – 401 с.
6. Баранова Н. В. Теоретико-методологические аспекты формирования информационной экономики [Текст] / Н.В. Баранова : автореф. дис. ... канд. экон. наук : 08.00.01. – Челябинск, 2007. – 26 с.
7. Сухарев, О.С. Экономика технологического развития [Текст] / О.С. Сухарев. – М. : Финансы и статистика, 2008. – 480 с.
8. Аганбегян А.Г. О стратегии социально-экономического развития и направленности социальных реформ в России [Текст] / А.Г. Аганбегян // ЭНЕР. – 2003. – №2. – С. 12–18.
9. Evans, P. Blown to Bits [Text] / P. Evans, T. Wurster // McGraw-Hill Ryerson Agency. – 2007. – 6 Oct.
10. Курицкий, А.Б. Государственное регулирование информационной экономики в условиях глобализации [Текст] : дис. ... д-ра экон. наук : 08.00.14. / А. Б. Курицкий – СПб., 2004. – 290 с.

11. Порохня, В.М. Стратегія людського потенціалу – головний фактор економічного рос-ту [Текст] / В. М. Порохня, Л. В. Кухарева // Економіка та прогнозування. – 2007. – № 4. – С. 124–140.

Баранов Александр Михайлович – доцент кафедры экономической теории и мировой экономики, к.э.н., доцент, ГТУ им. Ф.Скорины, тел. +375(29)5372921, e-mail: econfac@inbox.ru.

INFORMATION ECONOMY OF BELARUS AND INTERNATIONAL ECONOMIC SYSTEMS

A.M. Baranov

F. Skorina Gomel state university, Gomel, Republic of Belarus

The social orientation of the transition to the information economy from the point of view of meeting individual needs through modern information-intensive production and means of communication is considered. The main priorities of development of Belarus are investigated upon transition to information economy, information and technological indicators of development of economy of Republic of Belarus in comparison with indicators of the developed countries and the Russian Federation are analyzed. The card of positioning of the countries in parameters of development of the sector of information technologies and research and development is investigated, the variability of development of economy of Republic of Belarus taking into account use of anthropogenic factors is investigated. The information scenario of development of economy of Belarus is considered.

Keywords: information technologies, innovations, research and development, electronic business, network enterprises, computerization, high technologies.

REFERENCES

1. Baranov, A.M. Informacionnyj vektor ekonomicheskoy sistemy [Tekst] / A.M. Baranov, R.M. Nizhegorodcev, B.V. Sorvirov ; pod red. B.V. Sorvirova. – Mn.: Pravo i ekonomika, 2019. – 228 s.
2. Baranov, A.M. Informatsiya i vremya kak novye factory proizvodstva [Tekst] / A.M. Baranov // Drukerovskij vestnik. – 2020. – №1. – S. 266–275.
3. Berg, L. van den. Growth Clusters in European Cities: An Integral Approach [Text] / L. van den Berg, E. Braun, W. van Winden // Urban Studies. – 2001. – Vol. 38, № 1. – P. 186–205.
4. Badalov, L. M. Effektivnoe upravlenie inno-vaciyami i intellektual'nyj kapital kompanii [Tekst] / L. M. Badalov, A. V. Grishin // Innovacionnyj menedzhment. – 2006. – № 1. – S. 2–6.
5. Manahova I.V. Transformatsiya potrebleniya v informacionnoy ekonomike [Tekst] : dis. ... d-ra ekon. nauk : 08.00.01. – M., 2014. – 401 s.
6. Baranova N. V. Teoretiko-metodologicheskie aspekty formirovaniya informacionnoy ekonomiki [Tekst] / N.V. Baranova : avtoref. dis. ... kand. ekon. nauk : 08.00.01. – Chelyabinsk, 2007. – 26 s.
7. Suharev, O.S. Ekonomika tekhnologicheskogo razvitiya [Tekst] / O.S. Suharev. – M. : Finansy i statistika, 2008. – 480 s.
8. Aganbegyan A.G. O strategii social'no-ekonomicheskogo razvitiya i napravlenosti social'nyh reform v Rossii [Tekst] / A.G. Aganbegyan // ENSR. – 2003. – №2. – S. 12–18.
9. Evans, P. Blown to Bits [Text] / P. Evans, T. Wurster // McGraw-Hill Ryerson Agency. – 2007. – 6 Oct.
10. Kurickij, A.B. Gosudarstvennoe regulirovaniye informacionnoy ekonomiki v usloviyah globalizatsii [Tekst] : dis. ... d-ra ekon. nauk : 08.00.14. / A. B. Kurickij – SPb., 2004. – 290 s.
11. Porohnya, V.M. Strategiya lyudskogo potencialu – glavnyj faktor ekonomicheskogo razvitiya [Tekst] / V. M. Porohnya, L. V. Kuhareva // Ekonomika ta prognozuvannya. – 2007. – № 4. – S. 124–140.

Baranov Alexander Mikhailovich - Associate professor, Department of Economic theory and world economy, PhD Econ., Docent of Econ., GGU of F. Skorina, ph. +375 (29)5372921, e-mail: econfac@inbox.ru.

05.11.06

УЛЬТРАЗВУКОВОЕ РАСПЫЛЕНИЕ ДЛЯ САНИТАРНОЙ ОБРАБОТКИ ДЕЗИНФИЦИРУЮЩИМИ РАСТВОРАМИ

В.Н. Хмелев, А.В. Шалунов, В.А. Нестеров, П.П. Тертишников, Д.В. Генне

Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», г. Бийск

Аннотация: Работа направлена на решение проблемы распыления дезинфицирующих жидкостей для санитарной обработке людей, помещений, транспортных средств и открытых пространств. Выявлены недостатки используемых в настоящее время способов распыления и показана перспективность решения проблемы применением ультразвукового распыления жидкостей. Представлены созданные специализированные ультразвуковые аппараты, способные обеспечить распыление с необходимой дисперсностью и производительностью дезинфицирующих жидкостей различной вязкости при наличии внесенных наночастиц серебра.

Ключевые слова: вирус, дезинфекция, ультразвук, ультразвуковое распыление, очистка.

ВВЕДЕНИЕ

Вирусы являются серьезной биологической угрозой существованию человечества. Высокая природная (и, возможно, рукотворная) способность к изменению своей структуры делает сложной, а иногда и невозможной своевременную разработку вакцин от вирусов. В этой связи превентивная санитарная обработка различными дезинфицирующими растворами остается на сегодняшний день эффективным средством борьбы с распространением вирусов. Обработка может проводиться как непосредственно человека, его одежды, помещений (в том числе общественных) так и открытых пространств (например, городских улиц).

На сегодняшний день эта задача решается путем распыления дезинфицирующих растворов, как показано на рис.1, при помощи специальных устройств, реализующих различные способы.



а) б)

а – гидравлический способ при помощи «поливальных машин»;
б – пневматический при помощи ручных распылителей.

Рис. 1. Обеззараживание открытых пространств

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Для перевода жидкости в капельное состояние используются гидравлический или пневматический способы распыления. При относительной простоте технической реализации указанные способы распыления имеют ряд серьезных недостатков:

– гидравлический способ формирует частицы с огромным спектром размеров – от самых «мелких» (в несколько десятков микрометров) до «крупных», раз-

мером более 1 мм. Основная масса антисептика расходуется на формирование «крупных» капель, которые не способны равномерно покрыть обрабатываемую поверхность. Для обеспечения требуемого эффекта увеличивается расход антисептических средств, которые «заливают» людей и улицы (рис.1);

– пневматический способ распыления характеризуется малой производительностью процесса и созданием большого количества (облака) мелких капель (менее 5 мкм), которые не достигают обрабатываемых поверхностей, витая и высыхая в воздухе.

Кроме того, используемые способы создают условия, при которых кроме испарения при движении к обрабатываемой поверхности, капли могут дробиться при ударе на более мелкие, которые будут отскакивать от поверхности, как показано на следующем рисунке (рис.2)

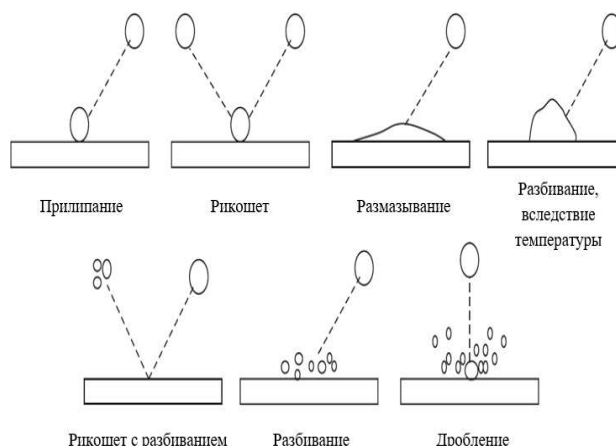


Рис. 2. Взаимодействие капель с поверхностью

Таким образом, реализуемые способы распыления не только малоэффективны, но и не безопасны, поскольку наносят вред одежде и слизистым

оболочкам - полости рта, глаз, носа, а по мнению Главного управления по здравоохранению РФ «Вдыхание большого количества паров алкоголя и других дезинфицирующих веществ может иметь немалые побочные эффекты и для населения».

Невозможность формирования необходимого количества частиц определенного размера с заданной производительностью не позволило до настоящего времени создать общепринятую методологию дезинфекции различных поверхностей, объектов и человека.

Поэтому актуальной является задача разработки и внедрения новых избирательных высокоэффективных способов распыления, способных обеспечить создание частиц аэрозолей оптимального размера и количества для безопасного нанесения покрытий на различные объекты и человека [1].

К таким способам относится ультразвуковое распыление жидкостей. Принцип такого распыления заключается в воздействии ультразвуковыми колебаниями на пленку жидкости, расположенную на колеблющейся поверхности ультразвукового излучателя. На поверхности пленки жидкости возникают капиллярные волны, которые при достижении критической амплитуды (высоты) распадаются на капли (рис.3).

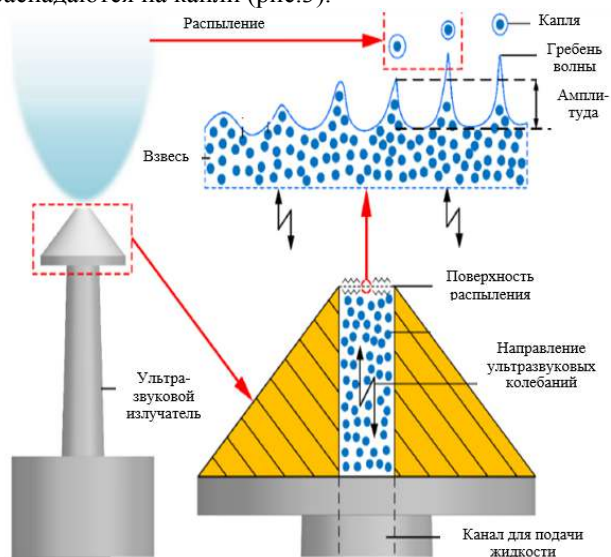


Рис. 3. Схематическое изображение процесса ультразвукового распыления жидкостей

Благодаря указанному механизму ультразвуковое распыление при высокой производительностью процесса обеспечивает формирование практически монодисперсного спектра капель при самых низких, в сравнении с другими, энергзатратах.

При этом, обеспечивается распыление дисперсных сред, с обеспечением равномерного распределения в каплях наночастицы (например, серебра), склонных к самопроизвольной агломерации (рис.4).

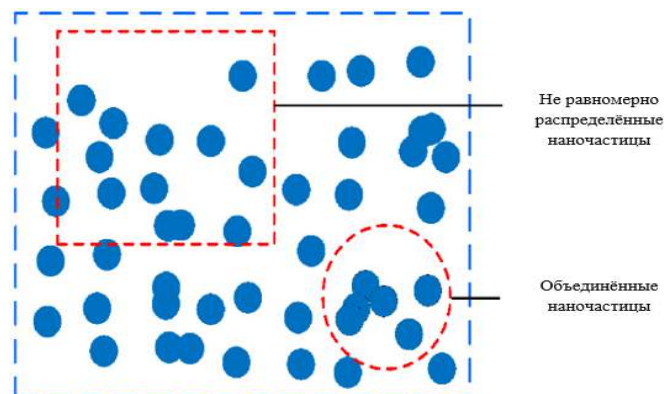


Рис. 4. Схематическое изображения разрушения агломератов наночастиц при ультразвуковом распылении

Технология ультразвукового распыления обеспечивает управление размером формируемых капель за счет изменения частоты ультразвуковых колебаний, в соответствии с зависимостью, представленной на рис.5.

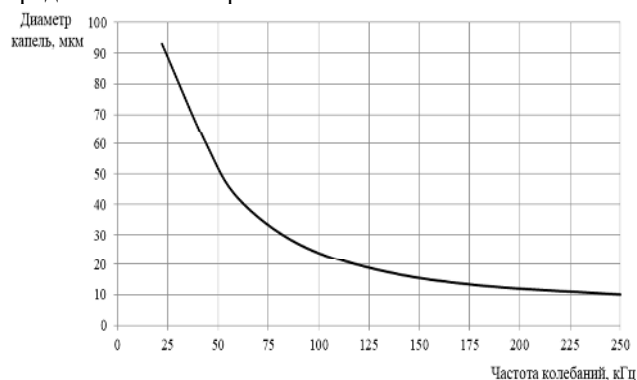


Рис. 5. Зависимость диаметра формируемых капель, от частоты ультразвуковых колебаний

При этом, отклонение диаметров капель от среднего значения минимальное из всех известных способов распыления. На рис.6 показано сравнение дисперсного состава двух способов распыления.

Таким образом, именно способность формировать «узкий» спектр диаметров капель позволяет не допустить образование опасного облака мелких капель (как у пневматического способа распыления) и исключить чрезмерное нанесение антисептика на поверхности за счет «крупных» капель (как у гидравлического способа распыления). Кроме того, формирование капель определенного диаметра за счет изменения частоты ультразвуковых колебаний, позволяет создавать устройства, адаптированные к конкретному объекту дезинфекции, т.е. создавать ультразвуковые распылители, формирующие капли в необходимом количестве, с размерами, оптимальными для каждого практического применения.

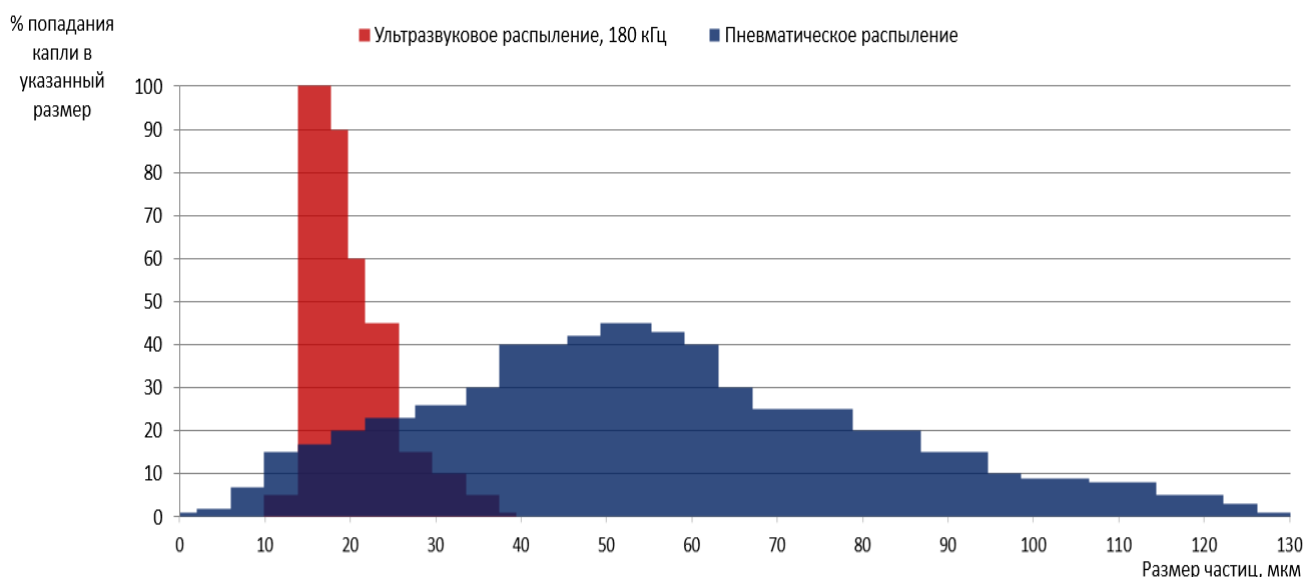


Рис. 6. Сравнение дисперсного состава капель, полученных ультразвуковым и пневматическим распылением

Анализ имеющихся данных по обеспечению дезинфекции различных объектов позволяет условно разделить все направления обработки от вирусов на следующие категории (в зависимости от характерных масштабов, расстояния от распылителя до объекта нанесения антисептика и соответственно необходимого размера формируемых капель жидкости):

- при дезинфекции людей, прибывающих в производственные цеха, офисы, больницы, общественные места (транспорт наземный, подземный и воздушный), рестораны, наиболее эффективными будет распыление дезинфицирующих жидкостей с формированием частиц диаметром 10...35 мкм;

- при дезинфекции помещений, транспортных средств и т.п. – 25...70 мкм;

- при дезинфекции открытых пространств (дорог, зданий, павильонов, мест отдыха и т.п.) – 150...300 мкм;

Соответственно и требования к производительности распыления будут существенно отличаться, т.е. количество создаваемых частиц определенного размера должно быть необходимым и достаточным для равномерного покрытия поверхности в один слой, толщиной, не превышающей размера дезинфицирующих частиц.

Возможности УЗ распыления и достаточно широкий круг задач, связанных с дезинфекцией

различных объектов и в различных условиях, требует создания и применения специализированного оборудования.

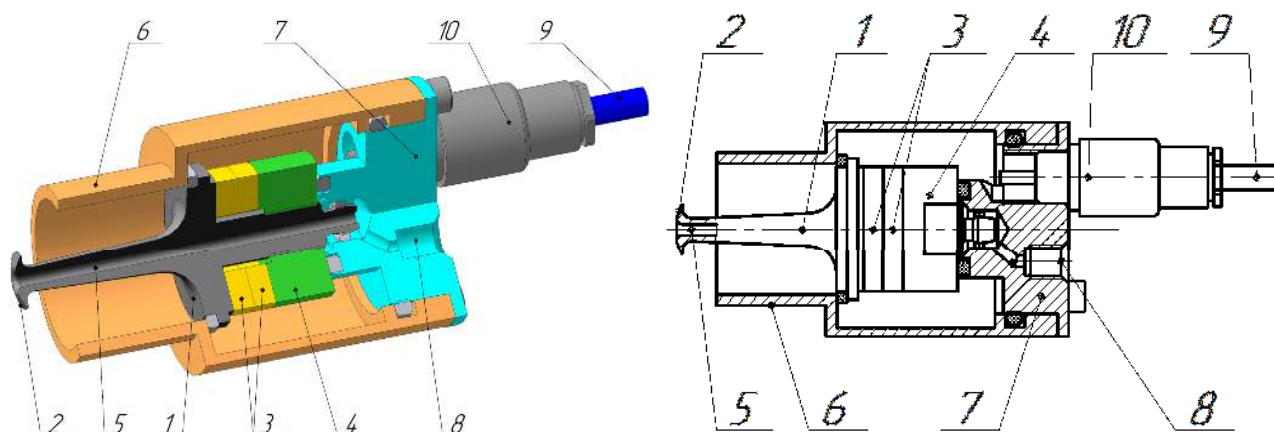
Современные исследования и разработки [2] свидетельствуют о возможности решения задач при помощи созданных распылителей.

Ультразвуковой распылитель состоит из ультразвуковой колебательной системы (ультразвуковой форсунки) и электронного генератора для ее питания. Конструкция колебательной системы представлена на рис. 7.

Форма и размер распылительной поверхности определяет геометрические характеристики факела распыления и может различаться в зависимости от конкретного назначения распылителя.

Место расположения и количество отверстий для вывода жидкостей на распыляющую поверхность определяется из условия обеспечения ее равномерного покрытия слоем распыляемой жидкости [3]. Жидкость, вытекающая из отверстия под действием ультразвуковых колебаний, распределяется по поверхности распыления и занимает площадь, которая зависит от поверхностного натяжения жидкости, угла распылителя и амплитуды ультразвуковых колебаний.

На рис.8 показаны возможные расположения дополнительных каналов.



- а) б)
 1 – излучающая накладка-концентратор;
 2 – Распылительная поверхность;
 3 – пьезокерамические элементы; 4 – отражающая накладка;
 5 – внутренний канал для подачи распыляемой жидкости;
 6 – корпус; 7 – фланец корпуса;
 8 – резьбовое отверстие для подачи жидкости;
 9 – кабель питания ультразвукового распылителя;
 10 – разъем кабеля питания

Рис. 7. а) трехмерная модель конструктивной схемы пьезоэлектрической колебательной системы ультразвукового распылителя, б) структурная схема

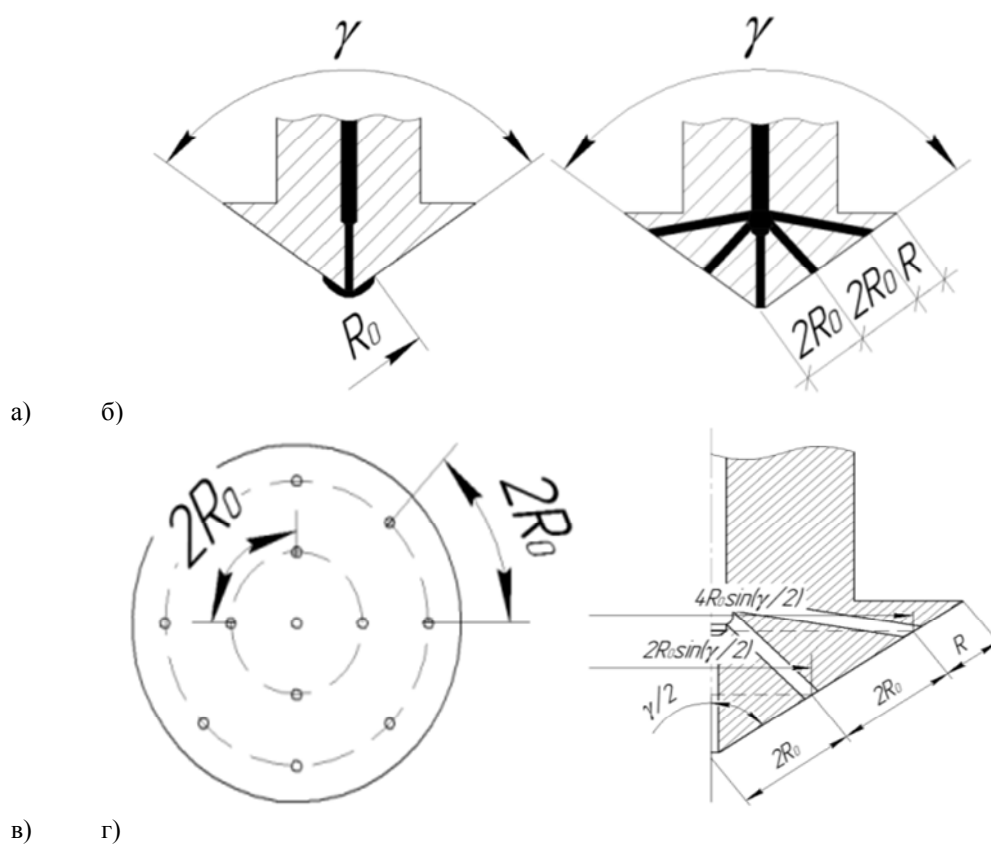


Рис. 8. Распылительная поверхность с дополнительными каналами для подачи жидкости (γ – корневой угол факела)

Поскольку капли жидкости, формируемые ультразвуковым распылителем, имеют малую скорость отрыва от пленки жидкости, то для формирования факела распыления с направлением, отличным от вертикально-направленного вниз необходимо возможно использовать дополнительные воздушные потоки, как показано на рис.9.

Далее, на основе изложенных принципов ультразвукового формирования аэрозоля представлены несколько различных типов распылителей, отличающихся рабочей частотой (размером формируемых капель) и производительностью, которые могут быть положены

в основу создания специализированных устройств дезинфекции различных объектов.

Реализуемый в настоящее время диапазон рабочих частот распылителей составляет от 18 до 130 кГц [4-9]. Увеличение частоты в указанном диапазоне позволяет уменьшать средний размер формируемых частиц от 65 до 18 мкм. Однако, при увеличении частоты распыления от 22 до 130 кГц производительность уменьшается в 100 раз.

При ультразвуковом распылении воздушные потоки предназначены только для транспортировки уже сформированных капель.

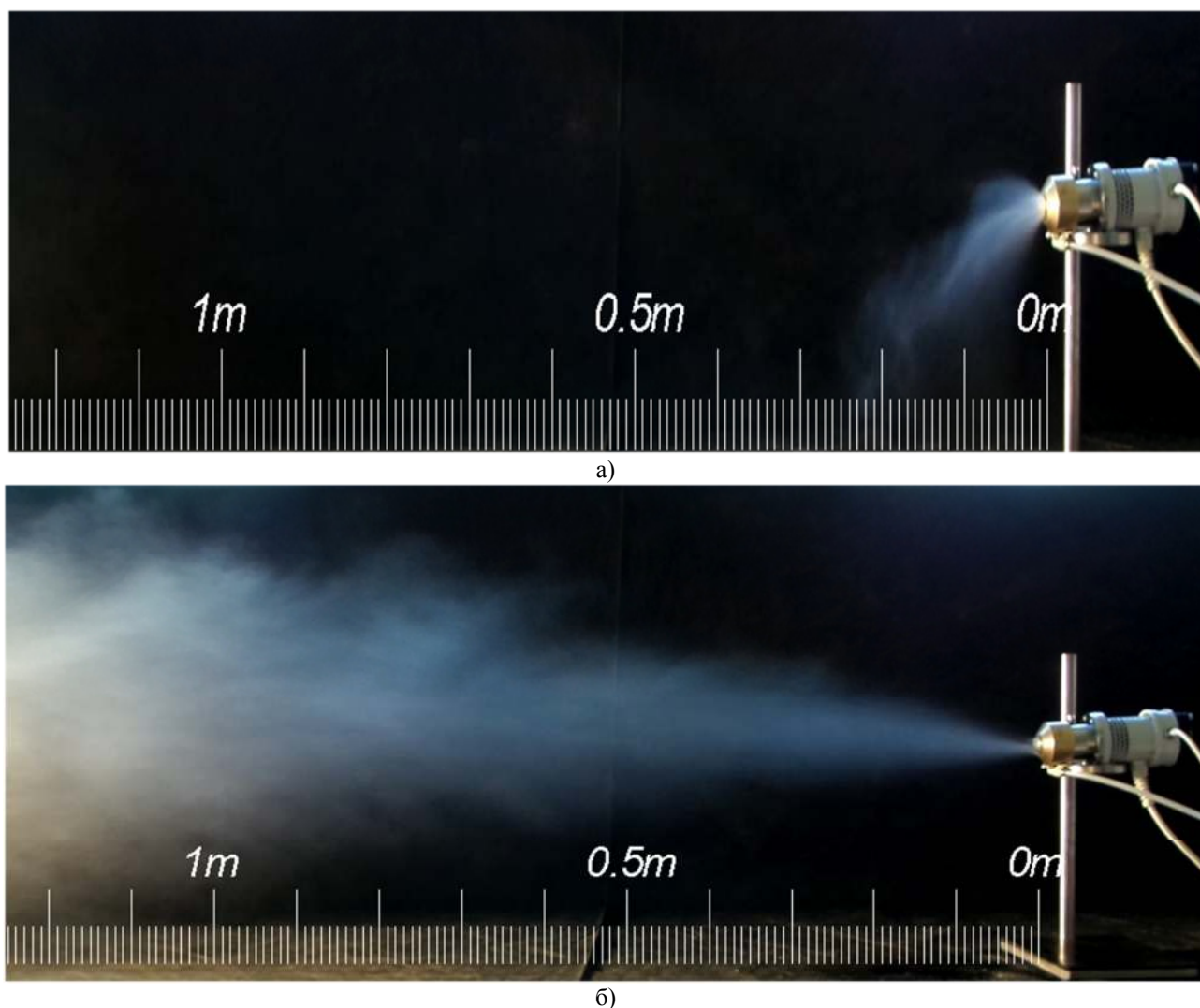


Рис. 9. Распыление жидкости без воздушных потоков (а) и с применением воздушных потоков для формирования факела (б)

Все распылители следует условно разделять на несколько групп.

1. Высокопроизводительные крупнодисперсные распылители с рабочей частотой 22 кГц (рис.10).

Его характеристики будут представлены в табл.1.



Рис. 10. Фото распылителя на частоту 22 кГц

Табл.1. Основные технические характеристики

Мощность, ВА, не более	150
Частота ультразвуковых колебаний, кГц	22±1,65
Амплитуда колебаний рабочего инструмента, мкм	20-30
Время непрерывной работы, ч	4
Габаритные размеры: электронный генератор, мм	300x280x110
колебательная система, мм	Ø100x150
Вязкость распыляемой жидкости, сПз	1-30
Средний размер распыляемых частиц, мкм	65
Производительность (по воде), мл/с, не более	3

Реализация аналогичного распылителя с системой формирования воздушных потоков представлена на следующем рисунке (рис. 11).

При увеличении давления от 0,01 до 0,3МПа можно получить факел протяженностью от 15см до 1...2 м.



Рис. 11. Фото распылителя с системой формирования воздушных потоков

2. Высокопроизводительные распылители средней дисперсности с рабочей частотой 35...60 кГц (рис. 12, 13). Их основные характеристики будут представлены в табл. 2, 3 соответственно.



Рис. 12. Фото распылителя на частоту 35 кГц

Табл. 2. Основные технические характеристики:

Мощность, ВА, не более	100
Частота ультразвуковых колебаний, кГц	35±2,63
Амплитуда колебаний рабочего инструмента, мкм	20-30
Время непрерывной работы, ч	4
Габаритные размеры: электронный генератор, мм	300x300x130
колебательная система, мм	Ø70x70
Вязкость распыляемой жидкости, сПз	1-4
Средний размер распыляемых частиц, мкм	52
Производительность (по воде), мл/с, не более	2,5



Рис. 13. Фото распылителя на частоту 35 кГц для формирования плоского факела распыления

Табл. 3. Основные технические характеристики:

Мощность, ВА, не более	150
Частота ультразвуковых колебаний, кГц	35±2,63
Амплитуда колебаний рабочего инструмента, мкм	35
Время непрерывной работы, ч	8
Габаритные размеры: электронный генератор, мм	300x300x130
колебательная система, мм	Ø100x250
Вязкость распыляемой жидкости, сПз	до 5
Средний размер распыляемых частиц, мкм	55
Производительность (по воде), мл/с, не более	5

3. Высокочастотные тонкодисперсные распылители с рабочей частотой более 60 кГц (рис.14). Технические характеристики представлены в табл. 4.



Рис. 14. Фото УЗ распылителя на частоту 130 кГц.

Табл. 4. Основные технические характеристики:

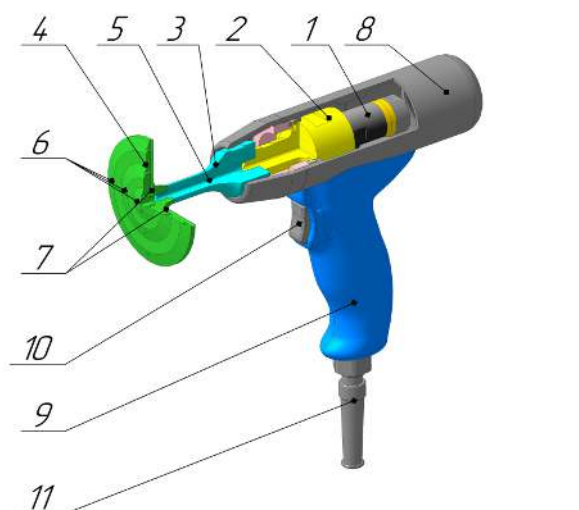
Мощность, ВА, не более	100
Частота ультразвуковых колебаний, кГц	130±9,75
Габаритные размеры: электронный генератор, мм	300x300x80
колебательная система, мм	100x65x45
Вязкость распыляемой жидкости, сПз	0,5-2
Средний диаметр капель, мкм, не более	18
Производительность (по воде), мл/мин, не более	2

Для практической реализации процесса дезинфекции, на основе разработанных ультразвуковых распылителей, могут быть использованы различные по конструкции устройства, как для ручного распыления, так и для использования в мобильных передвижных устройствах.

Далее представлены две конструкции ручных распылителей с различной производительностью для формирования частиц различных размеров. На рис. 15 представлено устройство для формирования аэрозоля со средним размером частиц менее 50 мкм и производительностью не более 2 мл в секунду для обработки одежды людей, транспортных средств и небольших помещений.

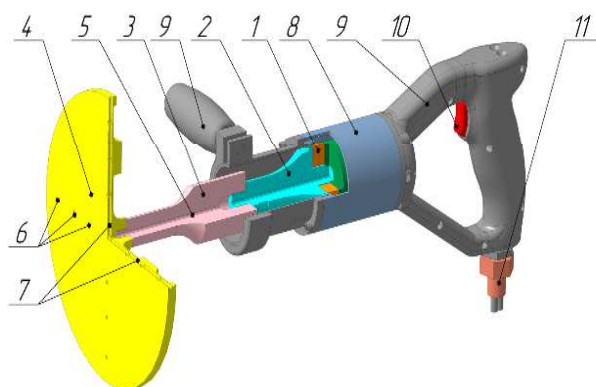
На рис.16 представлено устройство для формирования аэрозоля со средним размером частиц менее 70 мкм и производительностью более 60 мл в секунду, предназначенное для обработки общественного транспорта, метро и помещений.

В представленных устройствах распыляемая жидкость находится в емкости-рукзаке, который расположен за спиной оператора. На емкости с жидкостью установлена система подачи жидкости (насос и клапан). Также на емкости-рукзаке установлен электронный генератор для питания ультразвукового распылителя. Электронный генератор питается от высокотоковых литий-ионных аккумуляторов.



- 1 – пьезоэлектрический преобразователь; 2 – бустерное звено;
3 – концентратор;
4 – изгибно-колеблющийся распылительный инструмент;
5 – внутренний канал для распыляемой жидкости;
6, 7 – внутренние каналы распылительного инструмента;
8 – корпус распылителя; 9 – рукоятка;
10 – курок для запуска распылителя;
11 – вывод кабеля питания совмещенной с трубкой подачи распыляемой жидкости

Рис. 15. Устройство для формирования аэрозоля со средним размером частиц менее 50 мкм и производительностью не более 2 мл в секунду



- 1 – пьезоэлектрический преобразователь;
2 – излучающая накладка пьезопреобразователя;
3 – концентратор;
4 – изгибно-колеблющийся распылительный инструмент дискового типа; 5 – внутренний канал для распыляемой жидкости;
6, 7 – внутренние каналы распылительного инструмента;
8 – корпус распылителя; 9 – рукоятка;
10 – курок для запуска распылителя;
11 – вывод кабеля питания совмещенной с трубкой подачи распыляемой жидкости

Рис. 16. Устройство для формирования аэрозоля со средним размером частиц менее 70 мкм и производительностью не более 60 мл в секунду

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты многолетних разработок и исследований позволяют предложить высокоэффективное решение проблемы распыления дезинфицирующих жидкостей для санитарной обработки людей, помещений, транспортных средств и открытых пространств за счет применения ультразвукового распыления жидкостей.

Созданные специализированные ультразвуковые аппараты способны обеспечить распыление с необходимой дисперсностью и производительностью дезинфицирующих жидкостей различной вязкости при наличии внесенных наночастиц серебра.

Использование преимуществ ультразвукового распыления, создание и применение на практике, основанных на этом принципе устройств, обеспечит надежную защиту людей, транспорта и помещений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 19-19-00121.

Хмелев Владимир Николаевич – д.т.н., заместитель директора по научной работе, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО АлтГТУ им. И.И. Ползунова, тел. (3854)432581, e-mail: vnh@bti.secna.ru.

Шалунов Андрей Викторович – д.т.н., профессор, заведующий каф. МСИА, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО АлтГТУ им. И.И. Ползунова, тел. (3854)432571, e-mail: shalunov@bti.secna.ru.

Нестеров Виктор Александрович - доцент кафедры МСИА БТИ АлтГТУ, к.т.н., Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова», тел (3854) 432570 e-mail: nva@bti.secna.ru.

Тертишников Павел Павлович - студент группы ПС-81, кафедра МСИА Бийского технологического института (филиала) ФГБОУ ВО "Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова», тел.: +79237558922, e-mail: tertishnikov.pp@bti.secna.ru

Генне Дмитрий Владимирович – инженер-электроник кафедры «Методы и средства измерений и автоматизации», Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. (3854) 432579, e-mail: gdv@bti.secna.ru

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Хмелев, В.Н. Ультразвук. Распыление жидкостей: монография / В.Н. Хмелев, А.В. Шалунов, А.В. Шалунова; Бийск: Региональное отделение Алтайского края Общероссийской общественной организации писателей «Общероссийское литературное сообщество», 2017. – 272 с.
2. Сайт ООО «Центр ультразвуковых технологий» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://u-sonic.com>, свободный.
3. Ультразвуковой распылитель [Текст]: патент RU на ИЗ 2 481 160: МПК В05В 17/06(2006.01) / Хмелев В.Н., Шалунов А.В., Генне Д.В., Шалунова А.В., Голых Р.Н., патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью "Центр ультразвуковых технологий АлтГТУ" (RU), заявка: 2011146974/05 от 18.11. 2011. Опубликовано: 10.05.2013
4. Ультразвуковая колебательная система для распыления жидкостей: пат. 2446894 Рос. Федерация: МПК (2006.01) В05В17/06 Хмелев В.Н., Хмелев С.С., Хмелев М.В., Шалунов А.В., Генне Д.В., Цыганок С.Н., Барсуков Р.В. (Россия) патентообладатель: ООО «Центр ультразвуковых технологий» (Россия) заявка: 2010137457/05 от 08.09.2010. Опубликовано: 10.04.2012.
5. Хмелев, В. Н. Ультразвуковой распылитель вязких жидкостей [Текст] / В. Н. Хмелев, А. В. Шалунов. // Современные проблемы радиоэлектроники: сборник научных трудов: сборник научных трудов / Под ред. А.И. Громыко, А.В. Сарафанова. – Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2005. – С. 426-429.
6. Экнадиоянц, О. К. О распылении жидкости низкочастотными ультразвуковыми колебаниями [Текст] / О. К. Экнадиоянц // Акустический журнал. – 1966. – Т. 12, – № 1. – С. 127-132.
7. Экнадиоянц, О. К. О физическом механизме распыления жидкости акустическими колебаниями [Текст] / О. К. Экнадиоянц, Ю. Я. Бо-гуславский // Акустический журнал. – 1969. – Т. 15, № 1. – С. 17-32.
8. Хмелев, В.Н. Выявление оптимальных режимов и условий ультразвукового воздействия для распыления вязких жидкостей [Электронный ресурс] / В.Н. Хмелев, А.В. Шалунов, Р.Н. Голых, А.В. Шалунова // Техническая акустика. – 2011. – № 10. – Режим доступа: <http://www.ejta.org/ru/khmelev9>.
9. Хмелев, В.Н. Разработка и исследование высокочастотного ультразвукового распылителя жидкости / В.Н. Хмелев, А.В. Шалунов, А.В. Шалунова // Научно-технический вестник Поволжья. – 2011. – № 4. – С. 212–215.

ULTRASONIC SPRAYING FOR SANITIZING SOLUTIONS

V.N. Khmelev, A.V. Shalunov, V.A. Nesterov, P.P. Tertishnikov, D.V. Genne

Biysk Technological Institute, Biysk

Abstract – The work is aimed at solving the problems of spraying disinfectant liquids for the sanitization of people, premises, vehicles and open spaces. Currently, there are ways to solve the problems associated with ultrasonic atomization of liquids. The presented specialized ultrasound devices provide the ability to spray and use disinfectant fluids depending on the presence of silver nanoparticles.

Index terms: virus, disinfection, ultrasound, ultrasonic spraying, cleaning.

REFERENCES

1. Khmelev, V. N. Ultrasound. Atomization of liquids: monograph / V. N. Khmelev, A.V. Shalunov, A.V. Shalunova; Biysk: Regional branch of the Altai territory of the all-Russian public organization of writers "all-Russian literary community", 2017. - 272 p.
2. Site of LLC "center of ultrasonic technologies" [Electronic resource]. - Access mode: <https://u-sonic.com>, free.
3. Ultrasonic sprayer [Text]: ru patent FOR 2 481 160: IPC B05B 17/06(2006.01) / Khmelev V. N., Shalu-Nov A.V., Genne D. V., Shalunova A.V., Golykh R.N., patent holder: limited liability Company "center of ultrasonic technologies AltSTU" (RU), application: 2011146974/05 of 18.11.2011. Published: 10.05.2013
4. Ultrasonic vibrating system for liquid spraying: Pat. 2446894 ROS. Federation: IPC (2006.01) B05B17 / 06 Khmelev V. N., Khmelev S. S., Khmelev M. V., Shalunov A.V., Genne D. V., Tsyganok S. N., Barsukov R. V. (Russia) patent holder: Center for ultrasonic technologies LLC (Russia) application: 2010137457/05 of 08.09.2010. Published: 10.04.2012.
5. Khmelev, V. N. Ultrasonic sprayer of viscous liquids [Text] / V. N. Khmelev, A.V. Shalunov. // Modern problems of Radioelectronics: collection of scientific papers: collection of scientific papers / Edited by A. I. Gromyko, A.V. Sarafanov. - Krasnoyarsk: CPI KSTU, 2005. - P. 426-429.
6. Eknadiosyants, O. K. on the atomization of liquid by low-frequency ultrasonic vibrations [Text] / O. K. Eknadiosyants // Acoustic journal, 1966, Vol. 12, no. 1, pp. 127-132.
7. Eknadiosyants, O. K. on the physical mechanism of liquid dispersion by acoustic vibrations [Text] / O. K. Eknadiosyants, Yu. Ya. Boguslavsky // Acoustic journal-1969. - Vol. 15, No. 1. - Pp. 17-32.
8. Khmelev, V. N. Identification of optimal modes and conditions of ultrasonic action for spraying viscous liquids [Electronic resource] / V. N. Khmelev, A.V. Shalunov, R.N. Golykh, A.V. Shalunova // Technical acoustics. - 2011. - no. 10. - access Mode: <http://www.ejta.org/ru/khmelev9>.
9. Khmelev, V. N. Development and research of a high-frequency ultrasonic liquid sprayer / V. N. Khmelev, A.V. Shalunov, A.V. Shalunova // Scientific and technical Bulletin of the Volga region, 2011, no. 4, Pp. 212-215.

Vladimir Nikolayevich Khmelev - Doctor of Technical Sciences, Deputy Director for Research, Biysk Technological Institute (Branch) ASTU named after I.I. Polzunova, tel. (3854) 432581 e-mail: vnh@bti.secna.ru.

Shalunov Andrey Viktorovich - Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department. MSIA, Biysk Technological Institute (branch) of ASTU named after I.I. Polzunova, tel. (3854) 432571, e-mail: shalunov@bti.secna.ru.

Nesterov Victor Alexandrovich - associate Professor of the Department MSIA BTI AltSTU, Ph. D., Biysk Institute of technology (branch) fgbou VO "Altai state technical University. I. I. Polzunova", tel (3854) 432570 e-mail: nva@bti.secna.ru.

Tertishnikov Pavel Pavlovich-student of PS-81 group, Department of MSIA of Biysk technological Institute (branch) of Altai state technical University. I. I. Polzunova", tel.: +79237558922, e-mail: tertishnikov.pp@bti.secna.ru

Genne Dmitry Vladimirovich - Electronic Engineer of the Department "Methods and Means of Measurement and Automation", Biysk Technological Institute (branch) of FSBEI HE AltGTU, tel. (3854) 432579, e-mail: gdv@bti.secna.ru

05.11.13

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ДОЛИВОВ НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ЧАСТИЧНО СИНТЕТИЧЕСКИХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ

Д.В. Агровиченко, Б.И. Ковальский, Ю.Н. Безбородов

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», Институт нефти и газа, г. Красноярск

Известно, что термоокислительная стабильность, характеризующая сопротивляемость смазочного материала к окислению, является одним из важнейших эксплуатационных свойств моторного масла. Кроме температурного и временного режимов работы двигателя внутреннего сгорания, концентрации кислорода и каталитического действия металла деталей, на интенсивность термоокислительных процессов оказывает влияние долив товарного масла в картер двигателя, необходимость показания которого объясняется негерметичностью масляной системы и угаром моторного масла в процессе эксплуатации. Однако не существует единого мнения о том, какое влияние на термоокислительную стабильность оказывает та или иная концентрация доливаемого масла в общей системе смазки двигателя. Таким образом, целью настоящих экспериментальных исследований являлось определение количественного влияния доливов на термоокислительную стабильность моторного масла. В качестве объекта исследования было выбрано частично синтетическое моторное масло G-Energy 10w-40 SL/CF. Методика исследования включала испытание пробы моторного масла на приборе для термоокисления в два этапа: без доливов и с доливками товарного масла. Каждые 8 ч. испытания фиксировалась масса испарившегося масла и снимались показания фотометрического устройства для определения оптических свойств окисленного масла. В случае испытания с доливками проба доливалась товарным маслом до первоначальной массы перед каждым последующим восьмичасовым испытанием. В работе представлены зависимости коэффициента термоокислительной стабильности от времени испытания для проб масел, испытанных без доливов и с доливками. Количественная оценка влияния доливов на термоокислительную стабильность проводилась посредством установления зависимости приращения коэффициента термоокислительной стабильности от массы доливаемого товарного масла. В результате проведенных исследований установлено, что направление и степень влияния доливов на термоокислительную стабильность зависят от температурного и временного режимов испытания. Количественная оценка влияния доливов на термоокислительную стабильность показала, что в случае испытаний при температурах 160 °С, 170 °С и 180 °С максимальное повышение термоокислительной стабильности наблюдается при различных значениях массы доливаемого товарного масла. Однако, в общем случае, оптимальным объемом долива является 10-13 % от общего объема масла в системе смазки двигателя.

Ключевые слова: частично синтетическое моторное масло, доливы, термоокислительная стабильность, коэффициент термоокислительной стабильности, приращение коэффициента термоокислительной стабильности.

ВВЕДЕНИЕ

Для обеспечения заданного срока безотказной работы двигателя внутреннего сгорания необходимо, чтобы моторное масло, являющееся неотъемлемым элементом конструкции трибосистемы и индикатором работоспособного состояния двигателя [1, 2], отвечало целому комплексу требований, предъявляемых к уровню эксплуатационных свойств современных смазочных материалов [3]. К важнейшим эксплуатационным свойствам моторных масел относят физическую стабильность, антиокислительные, антикоррозионные, противоизносные, моюще-диспергирующие и вязкостно-температурные свойства. При этом термоокислительная стабильность, характеризующая сопротивляемость моторного масла к окислению, может быть принята за основной критерий оценки состояния смазочного материала в процессе эксплуатации двигателя. Это объясняется образованием в процессе термоокисления масла

первичных и вторичных продуктов окисления, оказывающих влияние как на коррозионную активность и смазывающую способность масла, так и на его защитные свойства, вязкость и стойкость к пенообразованию. Глубина термоокисления масла зависит, в большей степени, от температурного режима работы двигателя, а также от продолжительности термоокисления, концентрации кислорода и каталитического действия металла деталей, входящих в контакт со смазочным материалом [4].

Вместе с тем, немаловажную роль в механизме термоокисления играют доливы товарного масла, необходимость которых вызвана угаром моторного масла в процессе эксплуатации и негерметичностью масляной системы. Однако степень влияния доливов на процессы, протекающие в масле во время работы двигателя, изучена недостаточно. Существует мнение, что с увеличением объема доливов свойства моторных масел восстанавливаются, однако действующая система планово-предупредительных

ремонт этот фактор не учитывает ввиду отсутствия технических средств контроля и научно обоснованных рекомендаций по повышению термоокислительной стабильности в зависимости от объема доливаемого масла.

Так, многочисленными исследованиями доказана неоднозначность влияния доливов на эффективность применения моторных масел в дизельных двигателях [5-7]. С одной стороны, отмечается положительный эффект, связанный с увеличением концентрации активных компонентов многофункциональных присадок, что вызывает торможение процесса старения и увеличивает ресурс масла. С другой стороны, наблюдается негативное влияние доливов, особенно в количестве 10-15 % от общего объема масла в системе смазки двигателя. Причиной тому является потеря дисперсной устойчивости нерастворимой фазы загрязнений, сопровождающаяся увеличением доли крупнодисперсных частиц продуктов загрязнения моторного масла [6]. В работе [6] отмечается, что в результате доливов масла частиц площадью 5 мкм² стало в 31,4 раза больше. Нарушение устойчивости дисперсной фазы загрязнений вызывает не только интенсивное нагаро- и лакообразование, но и приводит к увеличению скорости изнашивания подшипников и деталей цилиндропоршневой группы. В связи с этим срок службы системы фильтрации сокращается в несколько раз. В результате исследований [7] авторами было установлено, что оптимальным объемом доливов является объем, не превышающий 3-5 % от общего объема масла в системе смазки.

Таким образом, целью настоящих экспериментальных исследований являлось определение количественного влияния доливов на термоокислительную стабильность моторного масла.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования было выбрано частично синтетическое моторное масло G-Energy 10w-40 SL/CF, являющееся всесезонным и универсальным, применяемым как в бензиновых, так и в дизельных двигателях внутреннего сгорания. По классификации Американского общества автомобильных инженеров SAE J300 масло относится к классу вязкости 10w-40, по уровню эксплуатационных свойств и области применения масло принадлежит категории SL/CF согласно классификации Американского института нефти API.

Метод исследования предусматривал применение следующих средств испытания и контроля:

- прибор для термоокисления смазочных масел;
- фотометрическое устройство для прямого фотометрирования окисленных масел;

– электронные весы для измерения массы испарившегося окисленного и доливаемого товарного масел.

Моторное масло испытывалось при температурах 160 °С, 170 °С, 180 °С в два этапа: без доливов и с доливками. Масса доливаемого масла соответствовала массе испарившегося. Проба масла массой $100 \pm 0,1$ г заливалась в стеклянный стакан прибора для термоокисления смазочных масел и окислялась при заданной температуре в течение определенного времени с перемешиванием механической стеклянной мешалкой с частотой вращения 300 об/мин. В процессе термоокисления температура и частота вращения мешалки поддерживались автоматически. После каждого промежутка времени (8 ч.) проба окисленного масла взвешивалась и определялась масса испарившегося масла, далее отбиралась часть пробы (2 г) для прямого фотометрирования и определения коэффициента поглощения светового потока при толщине фотометрируемого слоя 2 мм.

После измерения масло с кюветы сливалось в стеклянный стакан прибора для термоокисления смазочных масел, который повторно взвешивался. В случае испытания с доливками проба масла в стакане доливалась товарным маслом до массы $100 \pm 0,1$ г. Испытания исследуемого масла прекращались по достижению коэффициентом поглощения светового потока значения, равного 0,6-0,7.

Оценка термоокислительной стабильности как основного показателя, характеризующего состояние моторного масла в процессе эксплуатации двигателя, осуществлялась по коэффициенту термоокислительной стабильности, учитывающему совместное влияние процессов окисления и испарения на термоокислительную стабильность смазочного материала. Коэффициент термоокислительной стабильности является безразмерной величиной и символизирует количество тепловой энергии, поглощенной продуктами окисления и испарения.

Коэффициент термоокислительной стабильности $K_{ТОС}$ определялся как сумма коэффициента поглощения светового потока K_{II} и коэффициента испаряемости K_G исследуемого масла [8]:

$$K_{ТОС} = K_{II} + K_G, \quad (1)$$

где K_{II} – коэффициент поглощения светового потока исследуемого масла; K_G – коэффициент испаряемости исследуемого масла.

Коэффициент поглощения светового потока определялся выражением:

$$K_{II} = \frac{300 - \Pi_{\phi}}{300}, \quad (2)$$

где 300 – показания фотометра при настройке и отсутствии масла в кювете, мкА; Π_{ϕ} – показания фотометра при заполненной маслом кювете, мкА.

Коэффициент испаряемости определялся отношением:

$$K_G = \frac{m}{M}, \quad (3)$$

где m – масса испарившегося масла за время испытания, г; M – масса пробы масла до испытания, г.

На основании данных, полученных опытным путем и расчетным методом с использованием формул (1-3), для проб масла, испытанных без доливов и с доливками, строились графические зависимости коэффициента термоокислительной стабильности от времени испытания.

Количественная оценка влияния доливов на термоокислительную стабильность проводилась посредством установления зависимости приращения коэффициента термоокислительной стабильности от массы доливаемого масла.

На рис. 1 представлены графические зависимости коэффициента термоокислительной стабильности $K_{ТОС}$, учитывающего характер процессов окисления и испарения, от времени испытания t исследуемого масла. Установлено, что направление и степень влияния доливов на термоокислительную стабильность зависят от температурного и временного режимов испытания. Так, при 180 °С влияние доливов на коэффициент термоокислительной стабильности не установлено (кривые 1 и 1'). При 170 °С доливы способствуют повышению термоокислительной стабильности на всем временном интервале (кривые 2 и 2'). При 160 °С доливы повышают термоокислительную стабильность первые 140 ч испытания, но катализируют термоокислительный процесс при последующих испытаниях.

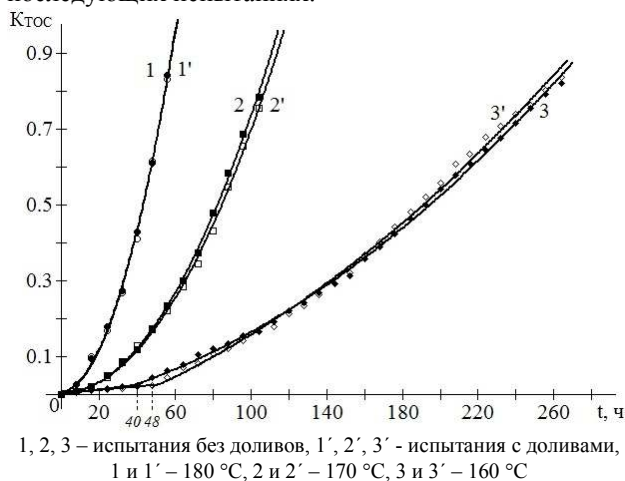


Рис. 1. Графические зависимости коэффициента термоокислительной стабильности $K_{ТОС}$ от времени испытания t частично синтетического моторного масла G-Energy 10w-40 SL/CF

Зависимость коэффициента термоокислительной стабильности $K_{ТОС}$ от времени испытания t частично синтетического моторного масла G-Energy 10w-40 SL/CF может быть представлена в виде алгебраического уравнения второй степени (при 180 °С и 170 °С) или кусочной функции (при 160 °С).

Алгебраические уравнения для масла, испытанного без доливов, имеют вид для температур:

для 180 °С:

$$K_{ТОС} = 2,498 \cdot 10^{-4} t^2 + 7,634 \cdot 10^{-4} t + 0,00583,$$

для 170 °С:

$$K_{ТОС} = 7,236 \cdot 10^{-5} t^2 + 1,0565 \cdot 10^{-4} t + 0,00158,$$

для 160 °С:

$$K_{ТОС} = \begin{cases} 5,964 \cdot 10^{-4} t + 9,0476 \cdot 10^{-4}, 0 \leq t \leq 40 \\ 8,196 \cdot 10^{-6} t^2 + 0,00114 t - 0,0311, 40 < t \leq 264 \end{cases}$$

В случае испытания масла с доливками алгебраические уравнения принимают вид для температур:

для 180 °С:

$$K_{ТОС(Д)} = 2,588 \cdot 10^{-4} t^2 + 2,924 \cdot 10^{-4} t + 0,00729,$$

для 170 °С:

$$K_{ТОС(Д)} = 6,912 \cdot 10^{-5} t^2 + 1,494 \cdot 10^{-6} t + 0,00556,$$

для 160 °С:

$$K_{ТОС(Д)} = \begin{cases} 4,732 \cdot 10^{-4} t + 0,00179, 0 \leq t \leq 48 \\ 7,371 \cdot 10^{-6} t^2 + 0,00162 t - 0,0770, 48 < t \leq 264 \end{cases}$$

Количественная оценка влияния доливов на термоокислительную стабильность частично синтетического моторного масла G-Energy 10w-40 SL/CF представлена в виде зависимостей приращения коэффициента термоокислительной стабильности $\Delta K_{ТОС}$ от массы доливаемого масла M_d (рис. 2), позволяющих установить, при какой массе доливаемого масла начинает изменяться термоокислительная стабильность смазочного материала в сторону ее усиления или ослабления.

Приращение коэффициента термоокислительной стабильности $\Delta K_{ТОС}$ определялось по формуле:

$$\Delta K_{ТОС} = K_{ТОС(Д)} - K_{ТОС},$$

где $K_{ТОС(Д)}$ и $K_{ТОС}$ – коэффициенты термоокислительной стабильности при испытании масла с доливками и без доливов соответственно.

Чем отрицательнее значение приращения коэффициента термоокислительной стабильности $\Delta K_{ТОС}$, тем выше термоокислительная стабильность масла в случае его испытания с доливками.

Отмечается (рис. 2, а), что при температуре испытаний, равной 180 °С, тенденция изменения коэффициента термоокислительной стабильности $K_{ТОС}$ не устойчива: наблюдаются области то усиления термоокислительной стабильности под действием доливов, то ее ослабления. Однако, учитывая частоту, с которой приращение коэффициента термоокислительной стабильности $\Delta K_{ТОС}$ принимает отрицательное значение, и абсолютную величину приращения в каждой точке замера, можно сделать вывод о том, что доливы в целом оказывают положительное влияние на термоокислительную стабильность, максимально усиливая ее по сравнению с термоокислительной стабильностью при испытании без доливов на 0,02 ед. при массе доливаемого

товарного масла, равной 9,7 г. (9,7 % от общей массы пробы в 100 г.). При этом нельзя не отметить, что степень влияния доливов на термоокислительную стабильность при 180 °С минимальна по сравнению с их влиянием при более низких температурах.

В ходе испытаний при температуре 170 °С (рис. 2, б) зафиксирована тенденция постепенного усиления термоокислительной стабильности, начальной точкой установления которой можно считать испытание при массе доливаемого масла, равной 10,3 г. Наибольшее (по модулю) приращение коэффициента термоокислительной стабильности $\Delta K_{ТОС}$ (-0,047) наблюдается при 14,5 г доливаемого масла (14,5 % от общей массы пробы в 100 г.), что свидетельствует о максимально положительном влиянии доливов на термоокислительную стабильность при указанной массе долива.

Постепенное повышение термоокислительной стабильности под воздействием доливов при 160 °С (рис. 2, в) наблюдается уже при массе долива, равной 2,6 г. и достигает максимального значения при 10 г. доливаемого масла, что соответствует 10 % от общей массы пробы в 100 г. При такой массе долива приращение коэффициента термоокислительной стабильности $\Delta K_{ТОС}$ составило -0,22. Однако в ходе последующих испытаний наблюдается понижение термоокислительной стабильности, и уже при массе доливаемого товарного масла, равной 18,3 г. (18,3 % от общей массы пробы в 100 г.), что соответствует 144 ч. испытания, отмечается положительное значение приращения коэффициента термоокислительной стабильности $\Delta K_{ТОС}$. Тенденция ослабления термоокислительной стабильности сохраняется вплоть до завершения испытаний при указанной температуре (264 ч.). Максимально негативное влияние доливов зафиксировано при массе долива, равной 33,1 г. (33,1 % от общей массы пробы в 100 г.), что соответствует приращению коэффициента термоокислительной стабильности $\Delta K_{ТОС}$, равному 0,036 ед. Такой отрицательный эффект может быть вызван неоднородностью состава продуктов окисления и потерей дисперсной устойчивости окисленного смазочного материала при чрезмерной концентрации доливаемого товарного масла в пробе. В этом случае стабилизированный монокроматический световой поток, пропускаемый сквозь слой исследуемого смазочного материала, вынужден огибать образующиеся агломерации нерастворимых частиц продуктов окисления, тем самым, рассеиваясь вне направления потока, вследствие чего происходит интенсификация процесса поглощения света и увеличение коэффициента поглощения светового потока, что приводит к повышению коэффициента термоокислительной стабильности в соответствии с формулой (1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований частично синтетического моторного масла G-Energy 10w-40 SL/CF установлено, что направление и степень влияния доливов на термоокислительную стабильность зависят от температурного и временного режимов испытания. При 170 °С доливы способствуют повышению термоокислительной стабильности на всем временном интервале. При 160 °С доливы повышают термоокислительную стабильность первые 140 ч испытания, но понижают ее при последующих испытаниях. При 180 °С существенного влияния доливов на коэффициент термоокислительной стабильности не выявлено.

Количественная оценка влияния доливов на термоокислительную стабильность проводилась посредством установления зависимости приращения коэффициента термоокислительной стабильности от массы доливаемого масла. В результате количественной оценки влияния доливов на термоокислительную стабильность отмечено, что в случае испытаний при температурах 160 °С, 170 °С и 180 °С, максимальное повышение термоокислительной стабильности наблюдается при различных значениях массы доливаемого товарного масла. Однако, в общем случае, оптимальным объемом долива является 10-13 % от общего объема масла в системе смазки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

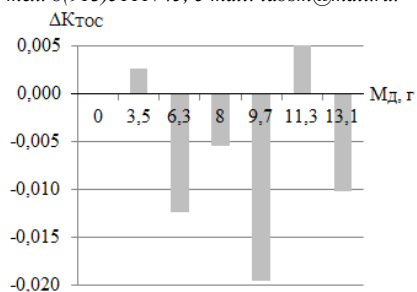
1. Методы и средства диагностики рабочих свойств смазочного материала / Л.В. Маркова [и др.] // Трение и износ. – 2003 (24). - № 5. - С. 523-533.
2. Флуоресцентный метод оперативной оценки состояния смазочного материала трибосистем / Л.В. Маркова [и др.] // Трение и износ. – 2007 (28). - № 1. – С. 33-38.
3. Применение горючего на военной технике : учебник [Текст] / Е.И. Гулин [и др.]; под ред. А.М. Сиренко. – М.: Военное издательство, 1989. - 432 с.
4. Ковальский Б.И. Методы и средства повышения эффективности использования смазочных материалов [Текст] / Б.И. Ковальский. Новосибирск: Наука, 2005. – 341 с.
5. Соколова И.В. Оценка влияния маслообмена на дисперсность работающего моторного масла судовых дизелей [Текст] / И.В. Соколова, А.В. Надежкин // Научное обозрение. – 2008. - № 1. - С. 59-63.
6. Совместимость свежих и работающих масел в смазочных системах судовых двигателей / Л.А. Певзнер [и др.] // Двигателестроение. – 1989. - № 6. - С. 33-35.
7. Надежкин, А. В. Влияние долива на нанопроцессы в работающем моторном масле судовых дизелей [Текст] / А. В. Надежкин, И. В. Соколова // Актуальные проблемы развития и эксплуатации поршневых двигателей в транспортном комплексе Азиатско-Тихоокеанского региона : матер. межд. науч.-техн. конф. «Двигатели 2008». – Хабаровск: Тихоокеанский гос. ун-т. - 2008. – С. 318–323.
8. Пат. 2371706 Российская Федерация, МПК⁷ G01N 25/00. Способ определения термоокислительной стабильности смазочных материалов [Текст] / Ковальский Б.И., Вишневская Е.А., Бездоровцов Ю.Н., Малышева Н.Н.: опубл. 27.10.2009. Бюл. № 30.

Агровиченко Дарья Валентиновна – старший преподаватель кафедры проектирования и эксплуатации газонефтепроводов,

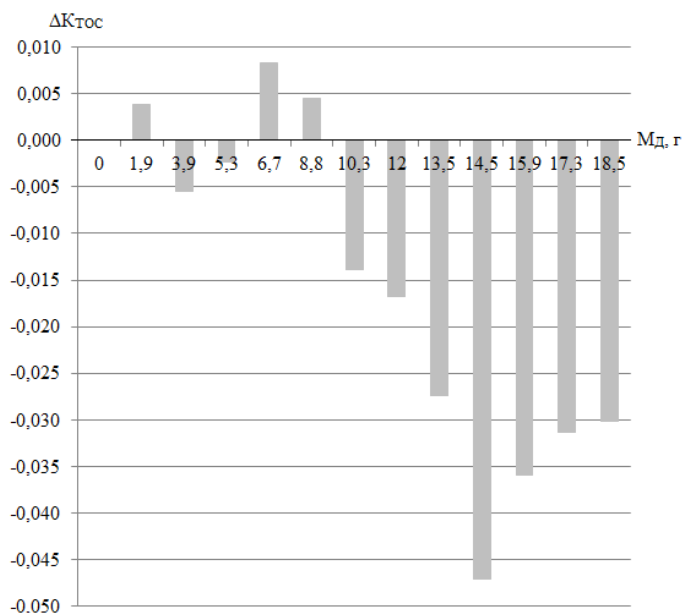
Институт нефти и газа ФГАОУ ВО СФУ, тел. 8(902)9475080, e-mail: dagrovichenko@sfu-kras.ru.

Ковальский Болеслав Иванович – доктор технических наук, профессор кафедры топливообеспечения и горюче-смазочных материалов, Институт нефти и газа ФГАОУ ВО СФУ, тел. 8(913)5111745, e-mail: labsm@mail.ru.

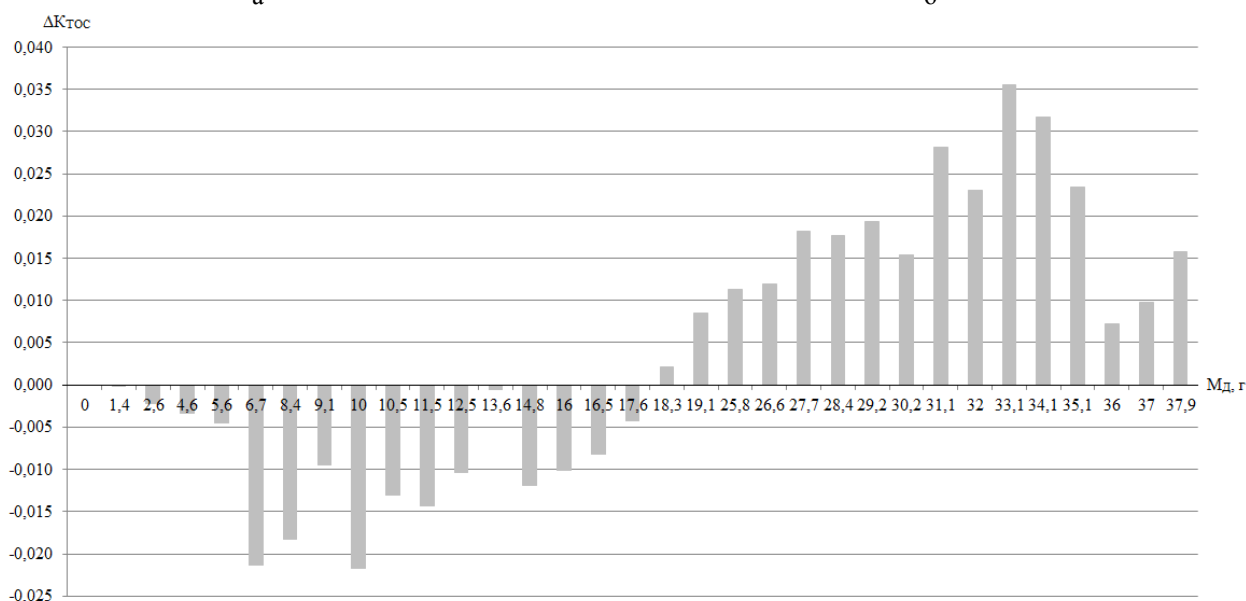
Безбородов Юрий Николаевич – доктор технических наук, заведующий кафедрой топливообеспечения и горюче-смазочных материалов, Институт нефти и газа ФГАОУ ВО СФУ, тел. 8(902)9820488, e-mail: ybezborodov@sfu-kras.ru.



а



б



в

Температура испытаний: а –180 °С; б – 170 °С; в – 160 °С

Рис. 2. Количественная оценка влияния доливов на термоокислительную стабильность частично синтетического моторного масла G-Energy 10w-40 SL/CF

QUANTITATIVE EVALUATION OF OIL FILLING-UP INFLUENCE ON THERMO-OXIDATIVE STABILITY OF SEMI-SYNTHETIC ENGINE OILS

D.V. Agrovichenko, B.I. Kovalsky, U.N. Bezborodov

Siberian Federal University, Institute of Oil and Gas, Krasnoyarsk

Abstract – It is known, that thermo-oxidative stability, which characterizes the resistance of a lubricant to oxidation, is one of the most important operational properties of engine oil. In addition to the temperature and time modes of operation of the combustion engine, oxygen concentration and catalytic effect of the metal of the parts, the intensity of thermo-oxidative processes is also affected by the new oil filling-up to the crankcase, the need for which is explained by the oil leakage and burning during operation. However, there is no consensus on the effect on a thermal oxidative stability of a particular concentration of refilled oil in the general engine lubrication system. However, there is no consensus on how a different concentration of new oil in the general lubrication system affects thermo-oxidative stability. Thus, the purpose of this research was to determine the quantitative effect of filling up on oil thermo-oxidative stability. Semi-synthetic engine oil G-Energy 10w-40 SL / CF was chosen as the object of research. The research methodology included testing a sample of motor oil on a device for thermal oxidation in two stages: without filling up and with filling up of new oil. Every 8 hours of testing, the mass of the evaporated oil was recorded, and photometric device readings were taken to determine the optical properties of the oxidized oil. In the case of the filling test, the sample was filling up with new oil to its original weight before each subsequent eight-hour test. The article presents the dependences of the coefficient of thermal-oxidative stability on the test time for oil samples tested without filling and with filling. A quantitative evaluation of the effect of oil filling up on thermo-oxidative stability was carried out by establishing the dependence of the increment of the coefficient of thermo-oxidative stability on the mass of refilled new oil. It was found that the direction and effect of the filling up on the thermo-oxidative stability depend on the temperature and time conditions of the test. A quantitative evaluation of the effect of filling up on thermo-oxidative stability showed that in the case of tests at temperatures of 160 °C, 170 °C and 180 °C, the maximum increase in thermal-oxidative stability is observed at the different mass of new oil. However, in the general case, the optimum filling up volume is 10–13 % of the total oil volume in the engine lubrication system.

Index terms: semi-synthetic engine oil, filling-up, thermo-oxidative stability, coefficient of thermo-oxidative stability, increment of the coefficient of thermo-oxidative stability.

REFERENCES

1. Markova, L. V., et al, "Methods and tools for diagnosing the working properties of a lubricant," *Friction and wear*, Russia, vol. 5, pp. 523-533, 2003.
2. Markova, L. V., et al, "Fluorescence method for operational evaluation of tribosystem lubricant," *Friction and wear*, Russia, vol. 1, pp. 33-38, 2007.
3. Gulin, E. I., et al, *The use of fuel for military vehicles*, A. M. Sirenko, Moscow, Russia: Military publishing house, 1989.
4. Kowalsky, B. I., *Methods and tools for increasing the efficiency of use of lubricants*, Novosibirsk, Russia: Science, 2005.
5. Sokolova, I. V., and A. V. Nadezhkin, "Evaluation of the effect of oil interchange on the dispersion of the working engine oil of marine diesel engines," *Scientific Review*, Russia, vol. 1, pp. 59-63, 2008.
6. Pevzner, L. A., et al, "Compatibility of new and working oils in marine engine lubrication systems," *Engine-building*, Russia, vol.6, pp. 33-35, 1989.
7. Nadezhkin, A. V., and I. V. Sokolova, "The effect of filling up on nanoprocesses in running engine oil of marine diesel engines," *Actual problems of the development and operation of piston engines in the transport complex of the Asia-Pacific region*, Khabarovsk, Russia, pp. 318-323, 2008.
8. Kowalsky, B. I., E. A. Vishnevskaya, U. N. Bezborodov and N. N. Malysheva, "The method for determining the thermal oxidative stability of lubricants," *RUS Patent 2371706*, October 27, 2009.

Agrovichenko Darya Valentinovna – senior lecturer of the Department of petroleum and natural gas pipeline design and operation, Siberian Federal University, Institute of Oil and Gas, 8(902)9475080, e-mail: dagrovichenko@sfu-kras.ru.

Kowalski Boleslav Ivanovich – doctor of technical sciences, professor of the Department of fuel supplies, combustible materials and lubricants, Siberian Federal University, Institute of Oil and Gas, 8(983)6120648, e-mail: Labsm@mail.ru.

Bezborodov Yury Nikolaevich – doctor of technical sciences, head of the Department of fuel supplies, combustible materials and lubricants, Siberian Federal University, Institute of Oil and Gas, тел. 8(902)9820488, e-mail: ybezborodov@sfu-kras.ru.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СВОЙСТВА ТРУТОВИКА КОСОГО (*Inonotus obliquus*)

А.Л. Верещагин, Е.А. Морозова, Н.В. Бычин, О.Б. Кудряшова

Бийский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова", Бийск

Представлены результаты изучения свойств порошков из трутовика косо́го, измельченного молотковой мельницей. Среднемассовый диаметр образцов изменяется в диапазоне 3,15 – 4,46 мкм, а площадь удельной поверхности – в диапазоне 1,87 – 2,37 м²/см³. Гранулометрический состав образцов характеризуется бимодальным распределением: наряду с относительно крупными частицами размером 30–50 мкм, присутствуют нитевидные частицы микронного размера. Влажность образцов составляла от 10,2 до 13,6 %, а экстрактивность – от 16,6 до 22,7%. Методом синхронного термического анализа установлено наличие четырехстадийного процесса при нагревании образцов на воздухе. Первая стадия связана с процессом дегидратации, а три последующих – с окислением образцов. Образцы начинают окисляться при температуре 231–235 °С.

Ключевые слова: трутовик косой (*Inonotus obliquus*), механическая активация, оптическая микроскопия, электронная микроскопия, синхронный термический анализ, размер частиц.

ВВЕДЕНИЕ

Последнее время интерес к различному растительному дикорастущему сырью, в том числе трутовика косо́му (березовый гриб, чага), постоянно возрастает. Чага – это паразитический гриб, который растет преимущественно на березах (*Betula spp.*). Он вырабатывает темный склероций, который используется в народной медицине в России и других странах Северной Европы, а также в КНР, Японии и Южной Корее в виде отваров («чай») для лечения заболеваний желудка, кишечных глистов, заболеваний печени и сердца, а также различных видов онкологических заболеваний. Эффективность применения чаги научно обоснована выявленными в ее составе различными биологически активными веществами широкого спектра действия [1-3].

Сообщается также, что экстракт из березового гриба чаги подавляет многие известные вирусы: «Установлены наиболее перспективные штаммы грибов, активные в отношении ВИЧ-1, вирусов простого герпеса, Западного Нила, гриппа разных субтипов и ортопоксвирусов (натуральной оспы и др.)» [4].

Состав ряда биологически активных веществ трутовика косо́го представлен в таблице 1.

Табл. 1. Биологически активные вещества чаги [5]

Наименование	Массовая доля, %
Хромогенный комплекс	до 20,0
Чаговые кислоты	до 60,0
Полисахариды	6,0
Органические кислоты	0,5
Зольность	12,3
Не идентифицированные компоненты	1,2

Считается, что именно хромогенный полифенолкарбоновый комплекс чаги, не обнаруженный в других трутовиках, является мощнейшим биогенным стимулятором, обладает антиоксидантной активностью [6].

В состав полифенолкарбонового комплекса входит полимер, синтезируемый грибом на основе лигнина, содержащий эфиры синапового и кониферилового альдегидов, ванилин, сиреневый альдегид, сиреневую, ванилиновую, п-оксибензойную, галловую и протокатеховую кислоты и их производные. Присутствуют свободные и связанные фенолы и углеводы, флавоноиды, карбоновые кислоты. Окраску полифенолам придают алломеланины [6].

Для чаги характерна высокая зольность, в составе золы преобладают оксиды следующих металлов – К, Na и Mn, так же обнаружены Cu, Zn, Fe, Si, Al, Ca, Mg [7].

Фармакопейная статья ФС.2.5.0103.18 предполагает использование чаги в качестве растительных лекарственных препаратов расфасованных в пакеты, а также в виде жидких препаратов «Бефунгин» и «Чаги настойка» [8]. Кроме того на рынке существует множество различных БАД, включающих в состав сухой или жидкий экстракт чаги или сухое измельченное растительное сырье [3]. Вопрос о том, какому продукту переработки чаги следует отдать предпочтение при создании лекарственных препаратов - нативной измельченной форме [4], или сухому экстракту (полученному методом электролиза [9] или вакуумно-импульсной обработки [10]), пока окончательно не решен. Казалось бы, сухой экстракт представляет собой более чистую субстанцию – концентрат БАВ. Однако в соответствии с эффектом Хедвала, известным из

химии твердого тела, наибольшей реакционной способностью обладает фаза в момент образования или фазового перехода [11-12]. Тогда возможно высокодисперсный препарат чаги может обладать более высокой биологической активностью по сравнению с сухим экстрактом. Известно также, что входящие в состав белка аминокислоты усваиваются лучше, чем свободные аминокислоты, добавляемые в корм для сельскохозяйственных животных [13].

В связи с изложенным выше, целью настоящей работы является изучение влияния условий механического измельчения на дисперсность образцов чаги, реакционную способность ее компонентов и последующую эффективность извлечения БАВ.

МАТЕРИАЛЫ

Для исследования был взят образец *Inonotus obliquus* (Pers.) Pil. *Forma sterilis* (Van.) Nikol., сем. Гименохетовых *Hymenochaetaceae*, собранный в окрестностях деревни Березовая Роща Зонального района Алтайского края известный под названием «чага» или «березовый гриб». Географические координаты места сбора: 52°40'34" с.ш.; 84°47'50" в.д.; высота над уровнем моря: 218 м.

МЕТОДЫ

Измельчение. Для помола образцов чаги использовали электрическую молотковую мельницу Akita jr 6sm-150 (Япония).

Воздушно-сухой образец чаги измельчались на молотковой мельнице 40 и 60 минут (первый и второй образцы соответственно), далее первый образец вакуумировали 20 (третий образец), и 40 минут (четвертый образец соответственно) при остаточном давлении 530 Па.

Оптическая микроскопия. Определение гранулометрического состава полученных образцов проводилось в виде водных суспензий с помощью микроскопа OLYMPUS OMEC DC130. Суспензию наносили на предметное стекло и фиксировали покровным стеклом. Изображения были получены с разрешением до 0,7 мкм. Данные были проанализированы с помощью программного обеспечения OLYMPUS Particle Image Processor (PIP 9.0).

Диапазон измерения – 0,5 – 3000 мкм.

Электронная микроскопия. Исследование морфологии частиц проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Образцы наносились на медную решетку и покрывались тонким слоем золота в вакуумном испарителе и анализировались на сканирующем электронном микроскопе JSM-840 (Jeol, Япония) при комнатной температуре.

Синхронный термический анализ ДТА/ТГА осуществлялся (Shimadzu-60) в диапазоне температур

от 25°C до 500 °C со скоростью нагревания 10 град/мин в атмосфере воздуха со скоростью – 70 см³/мин. Прибор был прокалброван по индию (температура плавления 156,6 °C, теплота плавления 28,45 Дж/г). Для обработки получаемых данных использовалось стандартное программное обеспечение прибора.

Определение влажности проводилось в соответствие с методикой фармакопейной статьи ОФС.1.5.3.0007.15 [14], **экстрактивности** по методу 1 ОФС.1.5.3.0006.15 [15] как рекомендовано в действующей в настоящее время фармакопейной статье на чагу ФС.2.5.0103.18 [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптическая микроскопия Результаты измерений гранулометрического состава образцов представлены в таблице 2.

Табл. 2. Гранулометрический состав образцов

Показатель	Образец			
	1	2	3	4
Диаметр среднемассовый $D(4,3)$, мкм	4,46	3,52	3,15	4,12
Средний счетный (среднеарифметический) диаметр $D(1,0)$; мкм	2,82	2,15	2,00	2,27
Средний медианный диаметр D_{50} ; мкм	2,90	2,06	2,17	2,22
Нижний предельный диаметр D_{10} ; мкм	4,51	3,55	3,25	3,75
Верхний предельный диаметр D_{90} ; мкм	6,40	4,92	4,20	6,25
Удельная поверхность частиц в пробе S.S.A [м ² /см ³].	1,87	2,32	2,37	2,29

Сравнивая представленные данные, можно отметить, что менее дисперсным по комплексу изученных показателей является первый образец, подвергшийся наименьшей механической обработке, а наиболее дисперсным – третий образец, остальные два образца имеют достаточно близкие к нему показатели, принимая во внимание погрешность метода определения. Примечательно, что четвертый образец, подвергшийся наиболее длительному вакуумированию не дает более дисперсных частиц, то есть с этой точки зрения вакуумирование в течение 40 минут не целесообразно.

Электронная микроскопия. Электронные микрофотографии образцов измельченной чаги представлены на рисунках 1-4.

Как можно видеть из снимков, представленных на рис. 1-4, образцы характеризуются бимодальным распределением – наряду с относительно крупными частицами размером 30-50 мкм, присутствуют

нитевидные частицы микронного размера. Логично предположить, что экстрактивность и гигроскопичность образцов будет определяться долей мелкодисперсных частиц.

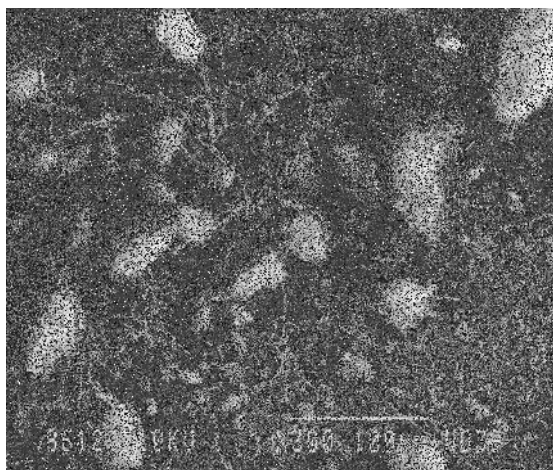


Рис. 1. Микрофотография первого образца, х300

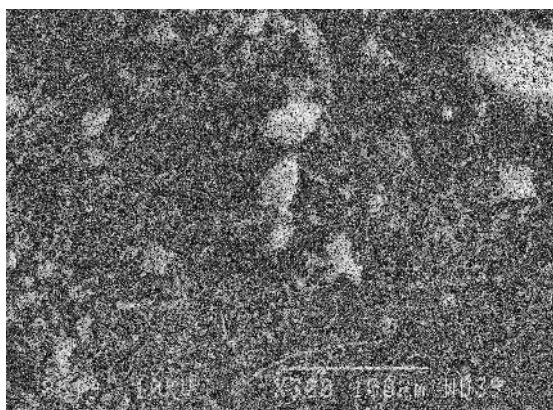


Рис. 2. Микрофотография второго образца, х300

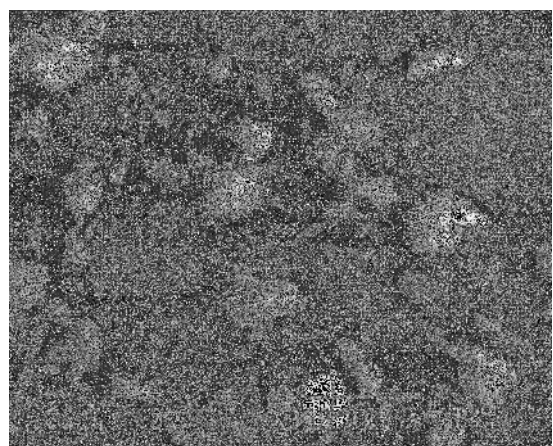


Рис. 3. Микрофотография третьего образца, х300

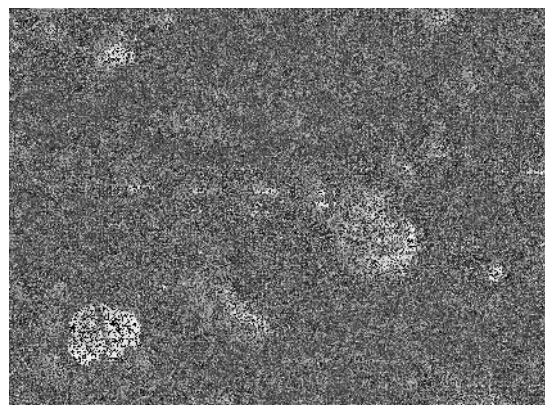


Рис. 4. Микрофотография четвертого образца, х300

Влажность и экстрактивность образцов представлена в таблице 3.

Табл. 3. Влажность и экстрактивность образцов чаги

Образец	Влажность, %	Экстрактивность, %
1	12,1	18,8
2	10,2	16,6
3	12,5	22,7
4	13,6	22,3

Из сравнения представленных данных следует, что вакуумирование повышает экстрактивность примерно на 20 %, повышение гигроскопичности незначительно (12 %) и наблюдается только при вакуумировании в течение 40 минут. Сравнивая эти данные с данными таблицы 2 нельзя сказать, что это обусловлено увеличением удельной поверхности.

Синхронный термический анализ. Сравнение кривых ДТА-ТГА изученных образцов представлено на рисунке 5.

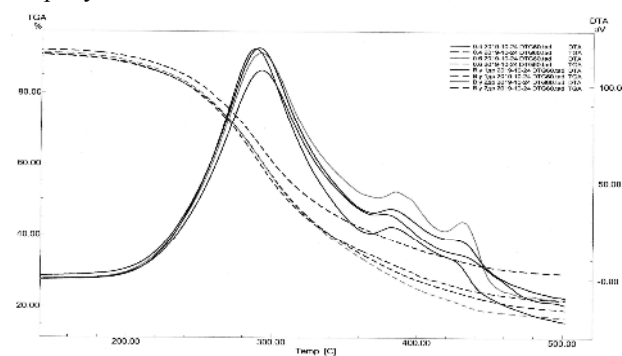


Рис. 5. ДТА-ТГА анализ образцов чаги

При рассмотрении этих кривых можно выделить четыре стадии.

Первая эндотермическая стадия происходит при температуре до 120 °С и связана с потерей влаги, максимум процесса наблюдался в диапазоне 52-57 °С и связан, по-видимому, с десорбцией адсорбированной влаги. Параметры стадии дегидратации приведены в таблице 4.

Табл. 4. Параметры стадии дегидратации

Образец	Потеря массы, %	Тепловой эффект, кДж/г
1	9,2	1,34
2	8,6	1,54
3	8,2	1,81
4	9,1	1,48

При этом можно отметить, что полученные этим методом значения влажности меньше, чем у классического метода (таблица 2). Это можно связать с тем, что в образце чаги имеется несколько видов связанной воды и в условиях динамического нагрева синхронного термического анализа часть более прочно связанных (хемосорбированных) молекул воды не успевает испариться.

При этом можно отметить, что полученные этим методом значения влажности меньше, чем у классического статического метода (таблица 2). Это можно связать с тем, что в образце чаги имеется несколько видов связанной воды и в условиях динамического нагрева синхронного термического анализа часть более прочно связанных (хемосорбированных) молекул воды не успевает испариться.

Температура начала окисления образцов составляет – для первого и второго – 231 °С, для третьего – 233 °С, а для четвертого – 235 °С.

Три последующих экзотермических эффекта связаны с окислением компонентов образцов чаги кислородом воздуха. Общая потеря массы за счет процессов окисления составляет около 80%.

Параметры этих стадий окисления приведены в таблице 5.

Табл. 5. Параметры стадий окисления

Образец	Температура максимума, °С	Тепловой эффект кДж/г	Потеря массы, %
Стадия II			
1	292	75,8	57,6
2	292	86,2	60,3
3	291	79,3	51,2
4	288	80,5	56,2
Стадия III			
1	382	-	8,5
2	391	-	8,6
3	385	-	6,7
4	384	-	7,0
Стадия IV			
1	436	-	5,5
2	433	-	5,5
3	433	-	5,2
4	429	-	5,7

Сравнивая величину потери массы образцов и состав чаги (табл. 1) можно отметить, что на второй

стадии происходит окисление нескольких органических соединений, возможно, в том числе и хромогенного комплекса. В третьей и четвертой стадиях происходит окисление более термостабильных минорных компонентов. Зольность образцов по данным ТГА находится на уровне 20%.

Известно, что увеличение дисперсности частиц приводит к повышению их реакционной способности и снижению температуры начала реакции [16]. С учетом этого допущения можно предположить, что наиболее реакционноспособными, то есть в наибольшей степени подвергающимися окислению, будут компоненты третьего образца, как наиболее дисперсного, однако, различие между ними по дисперсности составляет примерно 25%, что оказалось недостаточным для влияния на реакционную способность компонентов, оцениваемую в данном исследовании по результатам ДТА-ТГА анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, механоактивация образцов чаги позволила получить высокодисперсный продукт, устойчивый к окислению до температуры 200 °С, что предполагает его продолжительный период хранения. Вакуумная обработка образцов чаги позволила повысить выход экстрактивных веществ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Баландайкин, М.Э. Химическая структура и лечебные свойства чаги [Текст] // Фармация. – 2013. – №5. – С 52–55.
2. Артёмюкова, Н.А. Использование препаратов чаги в современной терапии [Электронный ресурс] / Н.А. Артёмюкова // Поликлиника. – 2014. – № 4. – С. 67-70. – Режим доступа: [http://www.poliklin.ru/imagearticle/201404\(2\)/67-70.pdf](http://www.poliklin.ru/imagearticle/201404(2)/67-70.pdf).
3. Кузнецова, О.Ю. Обзор современных препаратов с биологически активными композициями березового гриба чага [Электронный ресурс] / О.Ю. Кузнецова // Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2016. – № 1. – С. 128-141. – Режим доступа: <https://www.pharmjournal.ru/jour/article/view/231/228>
4. Теплякова, Т.В. Природная фармакология: грибы против вирусов [Электронный ресурс] // Наука из первых рук. – Режим доступа: <https://scfh.ru/news/prirodnaya-farmakologiya-griby-protiv-virusov/>.
5. Кукулянская, Т.А. Физико-химические свойства меланинов, образуемых чагой в природных условиях и при культивировании [Текст] / Т.А. Кукулянская [и др.] // Прикладная биохимия и микробиология. – 2006. – Т.38. – №1. – С. 68–72.
6. Сысоева, М.А. Высокодисперсные коллоидные системы и меланины чаги: монография [Текст] / М.А. Сысоева. – Казань: Издательство КНИТУ, 2013. – 228 с.
7. Шашкина, М.Я. Химические и медико-биологические свойства чаги (обзор) [Текст] / М.Я. Шашкина, П.Н. Шашкин, А. В. Сергеев // Химико-фармацевтический журнал. – 2006. – Т. 40. – № 10. – С. 37–44.
8. ФС.2.5.0103.18 Чага *Inonotus obliquus* [Текст] / Государственная Фармакопея Российской Федерации. Издание XIV. – Том 4. – Москва, 2018. – С. 6567-6575.
9. Пат. 2406515 Российская Федерация, МПК⁶ А61К 36/06, А61Р 35/00 Способ получения сухого экстракта чаги [Электронный ресурс] / Грачева Н.В. (RU), Голованчиков А.Б. (RU), Дикарева Н.Н. (RU), Ефимов М.В. (RU); заявитель ГОУ ВПО ВолгГТУ. – №2009142677/15; заявл. 18.11.2009; опубл. 20.12.2010, Бюл. № 35. – Режим доступа: <https://new.fips.ru/registers-doc->

view/fips_servlet?DB=RUPAT&m=2678&DocNumber=2406515&TypeFile=pdf.

10. Гуськов, А.А. Технологическая линия по производству экстрактов из растительного сырья [Текст] / А.А. Гуськов [и др.] // Аграрный научный журнал. – 2019. – № 2. – С. 82–85.

11. Третьяков, Ю.Д. Твердофазные реакции [Текст] / Ю.Д. Третьяков. – М.: Химия, 1978. – 360 с.

12. Вест, А. Химия твердого тела: Теория и приложения [Текст] / А. Вест. – Т. 1. – М.: Мир, 1988. – 556 с.

13. Промышленная микробиология: учеб. пособие для вузов [Текст] / З.А. Аркадьева [и др.]; под общ. ред. Н. С. Егорова. – М.: Высш. шк., 1989. – 686 с.

14. ОФС.1.5.3.0007.15 Определение влажности лекарственного растительного сырья и лекарственных растительных препаратов [Текст] / Государственная Фармакопея Российской Федерации. Издание XIV. – Том 2. – Москва, 2018. – С. 2361–2364.

15. ОФС.1.5.3.0006.15 Определение содержания экстрактивных веществ в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах [Текст] / Государственная Фармакопея Российской Федерации. Издание XIV. – Том 2. – Москва, 2018. – С. 2356–2360.

16. Верещагин, А.Л. Свойства детонационных наноалмазов: монография [Текст] / А.Л. Верещагин. Алт. гос. тех. ун-т, БТИ. – Бийск: Из-во Алт. гос. техн. ун-та, 2005. – 134 с.

Верещагин Александр Леонидович, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей химии и экспертизы товаров, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. +79050834397, e-mail: val@bti.secna.ru.

Морозова Елена Александровна, к.б.н., доцент кафедры общей химии и экспертизы товаров, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. +79612390727, e-mail: morozova.aa@bti.secna.ru

Бычин Николай Валерьевич, ведущий инженер ФНПЦ Алтай, тел. +79612355936, e-mail: nbych@ya.ru

Кудряшова Ольга Борисовна д.ф.-м.н., профессор, старший научный сотрудник лаборатории физики преобразования энергии ВВ ИПХЭТ СО РАН. тел. +79059245444, e-mail: olgakudr@inbox.ru.

INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION ON THE PROPERTIES OF CHAGA (INONOTUS OBLIQUUS)

A.L. Vereshchagin, E.A. Morozova, N.V. Bychin, O.B. Kudryashova

Biysk Technological Institute (branch) of Altai Technical University, Biysk

The results of studying the properties of powders from an oblique tinder fungus, ground by a hammer mill, are presented. The mass-average diameter of the samples varies in the range of 3.15 - 4.46 μm , and the specific surface area - in the range of 1.87 - 2.37 m^2/cm^3 . The particle size distribution of the samples is characterized by a bimodal distribution - along with relatively large particles of 30-50 μm in size, there are micron-sized filamentary particles. The moisture content of the samples ranged from 10.2 to 13.6%, and the extractiveness from 16.6 to 22.7%. Using the method of synchronous thermal analysis, the four-stage process was established when samples were heated in air. The first stage is associated with the dehydration process, and the next three - with the oxidation of the samples. Samples begin to oxidize at a temperature of 231-235 $^{\circ}\text{C}$.

Keywords: *oblique tinder (Inonotus Obliquus), mechanical activation, optical microscopy, electron microscopy, synchronous thermal analysis, particle size.*

REFERENCES

1. Balandaykin, M.E. The chemical structure and medicinal properties of chaga [Text] // Pharmacy. – 2013. – No 5. – P 52-55.
2. Artyomenkova, N.A. The use of chaga preparations in modern therapy [Electronic resource] / N.A. Artyomenkova // Clinic. - 2014. - No. 4. - P. 67-70. - Access mode: [http://www.poliklin.ru/imagearticle/201404\(2\)/67-70.pdf](http://www.poliklin.ru/imagearticle/201404(2)/67-70.pdf)
3. Kuznetsova O.Yu. A review of modern drugs with biologically active compositions of birch fungus chaga. [Electronic resource] // Development and registration of medicines. 2016; (1): 128-141. The access mode: <https://www.pharmjournal.ru/jour/article/view/231/228>
4. Teplyakova, T.V. Natural pharmacology: fungi against viruses [Electronic resource] // Science first hand. – The access mode: <https://scfh.ru/news/prirodnaya-farmakologiya-griby-protiv-virusov/>.
5. Kukulyanskaya, T.A. Kurchenko N.V., Kurchenko V.P., Babitskaya V.G. Physicochemical properties of melanins formed by chaga under natural conditions and during cultivation [Text] // Applied Biochemistry and Microbiology. – 2006. – T.38. – No. 1. – P. 68–72.
6. Sysoeva, M.A. Highly dispersed colloidal systems and chaga melanins [Text] – Kazan: Publishing house, KNITU, 2013. – 228 p.
7. Shashkina M.Ya., Shashkin P.N., Sergeev A.V. Chemical and biomedical properties of chaga (review) [Text] // Chemical and Pharmaceutical Journal. – 2006. – T 40. – No. 10. – P. 37–44.
8. PA.2.5.0103.18 Chaga Inonotus obliquus / State Pharmacopoeia of the Russian Federation. Edition XIV. - Volume 4. - Moscow, 2018. – P. 6567–6575.
9. Pat. 2406515 Russian Federation, IPC6 A61K 36/06, A61P 35/00 Method for producing dry extract of chaga [Electronic resource] / Gracheva N.V. (RU), Golovanchikov A.B. (RU), Dikareva N.N. (RU), Efimov M.V. (RU); applicant GOU VPO VolgSTU. - No. 2009142677/15; declared 11/18/2009; publ. 12/20/2010, Bull. Number 35. - https://new.fips.ru/register-doc-view/fips_servlet?DB=RUPAT&m=2678&DocNumber=2406515&TypeFile=pdf
10. Guskov, A.A. [et al.] Technological line for the production of ex-tracts from plant materials [Text] // Agrarian Scientific Journal. - 2019. - No. 2. - P. 82–85.
11. Tretyakov, Yu.D. Solid phase reactions [Text] – M.: Chemistry, 1978. – 360 p.
12. West, A. Solid State Chemistry: Theory and Applications [Text]. – V1. – M.: Mir, 1988. – 556 p.
13. Industrial Microbiology: Textbook. manual for universities [Text] / Z.A. Arkadyev [et al.]; under the general. ed. N. S. Egorova. - M.: Higher. school., 1989.- 552 p.
14. GPA.1.5.3.0007.15 Determination of humidity of medicinal plant materials and herbal medicines [Text] / State Pharmacopoeia of the Russian Federation. Edition XIV. – Volume 2. – Moscow, 2018. – P. 2361-2364.
15. GPA.1.5.3.0006.15 Determination of the content of extractive substances in medicinal plant materials and herbal medicines [Text] / State Pharmacopoeia of the Russian Federation. Edition XIV. – Volume 2. – Moscow, 2018. – P. 2356-2360.
16. Vereshchagin, A.L. Properties of detonation nanodiamonds: monography [Text]. Altai State Technical University, BTI. – Biysk: Pub. Altai State Technical University, 2005, – 134p.

Vereshchagin Alexander Leonidovich, Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Department of General Chemistry and Expertise of Goods, Biysk Technological Institute (Branch), FSBEI HE AltSTU, tel. +79050834397, e-mail: val@bti.secna.ru.

Morozova Elena Aleksandrovna, Candidate of Biological Sciences, Associate Professor of the Department of General Chemistry and Expertise of Goods, Biysk Technological Institute (branch) of FSBEI HE AltSTU, tel. +79612390727, e-mail: morozova.aa@bti.secna.ru

Bychin Nikolay Valerievich, Leading Engineer of the Federal Scientific and Practical Center Altai, tel. + 79612355936, e-mail: nbych@ya.ru

Kudryashova Olga Borisovna, Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Senior Researcher Laboratory of Physics of Energy Conversion, VV IPHET SB RAS. tel. + 79059245444, e-mail: olgakudr @inbox.ru.

АНАЛИЗ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОДУЛЯ ОБЪЕМНОЙ УПРУГОСТИ ЖИДКОСТИ И ЕГО ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ДАВЛЕНИЯ И ГАЗОСОДЕРЖАНИЯ

А.С. Лунев, А.А. Никитин

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Данная работа рассматривает зависимость модуля объемной упругости жидкости от газосодержания и давления, применимо к гидравлическому приводу самоходных машин. Описание процессов, происходящих в гидравлическом приводе необходимо производить с учетом многих факторов и критериев. Значимость работы можно обозначить тем, что рабочая жидкость гидравлического привода не может рассматриваться как не сжимаемая, так как представляет из себя смесь газа (растворенного и не растворенного) и жидкости, что по сути является газожидкостной смесью. Растворенный газ может переходить в нерастворенный и обратно в процессе работы гидравлического привода и влиять на волновые, переходные и динамические процессы. Растворение газа происходит с разной скоростью на разных участках гидравлического привода. Результаты работы будут полезны при модернизации существующих и проектировании новых гидравлических систем. Не линейность изменения модуля объемной упругости жидкости особенно заметна при относительно не высоких давлениях (не более 10 Мпа)

Ключевые слова: модуль объемной упругости, гидравлический привод, газожидкостная смесь, давление

ВВЕДЕНИЕ

Большое отрицательное влияние на инертность, отзывчивость, динамические процессы и энергетику гидравлического привода приносит такое понятие как сжимаемость жидкости. Сжимаемость влияет на основные параметры гидравлического привода такие как подачу, объемный КПД, мощность, приводит к появлению неустойчивой работы гидродвигателя, снижает точность позиционирования. Особенно это заметно при больших массах рабочих органов, так как появившийся эффект пружины повышает динамические нагрузки гидропривода. При проведении расчетов необходимо учитывать сжимаемость, так как даже приближенный расчет без ее учета будет принципиально неверным. Поэтому глубокое теоретическое изучение сжимаемости жидкости имеет первостепенное значение. [1]

Более полный список работ, посвященных динамике гидропривода можно найти в работах [1 - 3].

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Зависимость модуля объемной упругости жидкости от давления, без учета зависимости от газосодержания, мы можем увидеть в работе [4].

В работах [1, 2, 7, 8] получена теоретическая зависимость модуля объемной упругости смеси (жидкость и нерастворенный газ) от давления и газосодержания. Вводится понятие модуля объемной упругости смеси в виде выражения:

$$B_{см} = -V_{см} \frac{dp}{dV_{см}}, \quad (1)$$

где $B_{см}$ – модуль объемной упругости смеси при произвольном давлении p ; $V_{см}$ – объем смеси при произвольном давлении p ; dp – бесконечно малое

приращение давления; $dV_{см}$ – бесконечно малое приращение объема смеси.

Объем смеси $V_{см}$ определяется как сумма объемов жидкой фазы $V_{ж}$ и газообразной $V_{г}$:

$$V_{см} = V_{ж} + V_{г} \quad (2)$$

Бесконечно малое приращение объема смеси $dV_{см}$ определяется как сумма малых приращений объемов жидкой фазы $dV_{ж}$ и газообразной $dV_{г}$:

$$dV_{см} = dV_{ж} + dV_{г}. \quad (3)$$

После подстановки $V_{см}$ и $dV_{см}$ из соотношений (2) и (3) в уравнение (1) получают:

$$B_{см} = -\frac{V_{ж} + V_{г}}{dV_{ж} + dV_{г}} dp. \quad (4)$$

Для определения малых приращений объемов жидкой фазы $dV_{ж}$ и газообразной $dV_{г}$ используют формулы для модулей объемной упругости жидкости $B_{ж}$ и газа $B_{г}$ при произвольном давлении p :

$$B_{ж} = -V_{ж} \frac{dp}{dV_{ж}}, \quad (5)$$

$$B_{г} = -V_{г} \frac{dp}{dV_{г}}. \quad (6)$$

Из формул (4) и (5) получают:

$$dV_{ж} = -\frac{V_{ж}}{B_{ж}} dp, \quad (7)$$

$$dV_{г} = -\frac{V_{г}}{B_{г}} dp. \quad (8)$$

После подстановки $dV_{ж}$ и $dV_{г}$ из соотношений (6) и (7) в уравнение (4) получают:

$$B_{см} = -\frac{V_{ж} + V_{г}}{\frac{V_{ж}}{B_{ж}} + \frac{V_{г}}{B_{г}}}. \quad (9)$$

Параметры, входящие в формулу (9), удобнее для практического использования выразить через значение параметров при атмосферном давлении p_0 . При изменении давления от p_0 до p считают в работах [1, 2, 7, 8], что процесс сжатие газовой фазы происходит по политропе:

$$V_{г} = V_{г.0} \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\frac{1}{n}}, \quad (10)$$

где $V_{г.0}$ – объем газа при атмосферном давлении p_0 ; n – показатель политропы.

В этом случае для модуля объемной упругости газа, используя уравнение (6), можно получить формулу:

$$B_g = np. \quad (11)$$

При изменении давления от p_0 до p зависимость модуля объемной упругости жидкости от давления принимают линейной [2, 7, 8]:

$$B_{ж} = B_{ж.0} + Ap, \quad (12)$$

где $B_{ж.0}$ – модуль объемной упругости жидкости при атмосферном давлении p_0 ; A – коэффициент, зависящий от типа жидкости и температуры.

На (рис. 1) представлен график из которого мы можем наблюдать, что эмпирическая формула (12) не достаточно точно описывает изменение модуля объемной упругости жидкости.

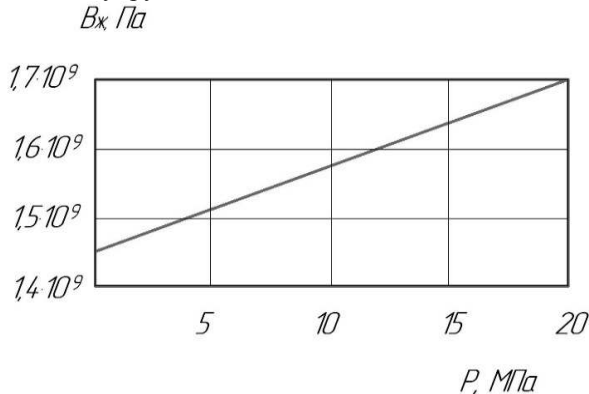


Рис. 1. Зависимость модуля объемной упругости жидкости от давления (линейная).

И главным образом недостаточно применима к системам с малыми давлениями, особенно до 5 МПа.

АНАЛИЗ ПРЕДЛОЖЕННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОДУЛЯ ОБЪЕМНОЙ УПРУГОСТИ ЖИДКОСТИ

Для определения объема жидкой фазы $V_{ж}$ в работе [1] используют приближенную формулу:

$$V_{ж} = V_{ж.0} - V_{ж.0} \frac{p-p_0}{B_{ж.ср}}, \quad (13)$$

где $V_{ж.0}$ – объем жидкости при атмосферном давлении p_0 ; $B_{ж.ср}$ – среднее значение модуля объемной упругости жидкости в интервале давления от p_0 до p .

Среднее значение модуля объемной упругости жидкости $B_{ж.ср}$ определяют в работе [1] по формуле:

$$B_{ж.ср} = B_{ж.0} + \frac{1}{2}Ap, \quad (14)$$

После подстановки $V_{ж}$, V_g , $B_{ж}$ и B_g из соотношений (13), (10), (12) и (11) в уравнение (9), с учетом соотношения (14) можно получить приближенную формулу для определения модуля объемной упругости смеси:

$$B_{см} = (B_{ж.0} + Ap) \frac{1 - \frac{p-p_0}{B_{ж.0} + \frac{1}{2}Ap} + \frac{V_{г.0}}{V_{ж.0}} \left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{1}{n}}}{1 - \frac{p-p_0}{B_{ж.0} + \frac{1}{2}Ap} + \frac{V_{г.0}}{V_{ж.0}} \left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{1}{n}} \frac{(B_{ж.0} + Ap)}{np}}. \quad (15)$$

Для определения объема жидкой фазы $V_{ж}$ после подстановки $B_{ж}$ из соотношения (12) в уравнение (7) и интегрируя полученное выражение в пределах от p_0 до p получают формулу для определения модуля объемной упругости смеси [2]:

$$V_{ж} = V_{ж.0} \sqrt[n]{(B_{ж.0} + Ap_0)/(B_{ж.0} + Ap)}. \quad (16)$$

После подстановки $V_{ж}$, V_g , $B_{ж}$ и B_g из соотношений (16), (10), (12) и (11) в уравнение (9) можно получить формулу для определения модуля объемной упругости смеси [3]:

$$B_{см} = \frac{V_{ж.0} \sqrt[n]{(B_{ж.0} + Ap_0)/(B_{ж.0} + Ap)} + V_{г.0} \left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{1}{n}}}{\frac{V_{ж.0}}{B_{ж.0} + Ap} \sqrt[n]{(B_{ж.0} + Ap_0)/(B_{ж.0} + Ap)} + \frac{V_{г.0}}{np} \left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{1}{n}}}. \quad (17)$$

Объемное содержание газа при атмосферном давлении p_0 можно определить по формуле [1, 2]:

$$\alpha_g = \frac{V_{г.0}}{V_{см.0}}, \quad (18)$$

где $V_{см.0}$ – объем смеси при атмосферном давлении p_0 , $V_{см.0} = V_{ж.0} + V_{г.0}$.

Тогда отношение объема жидкой фазы к объему смеси при атмосферном давлении p_0 можно определить по формуле [3]:

$$\frac{V_{ж.0}}{V_{см.0}} = 1 - \alpha_g, \quad (19)$$

Используя соотношения (18) и (19) формулу (17) можно привести к виду [2]:

$$B_{см} = \frac{(1 - \alpha_g) \sqrt[n]{(B_{ж.0} + Ap_0)/(B_{ж.0} + Ap)} + \alpha_g \left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{1}{n}}}{\frac{1 - \alpha_g}{B_{ж.0} + Ap} \sqrt[n]{(B_{ж.0} + Ap_0)/(B_{ж.0} + Ap)} + \frac{\alpha_g}{np} \left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{1}{n}}}. \quad (20)$$

и построить график зависимости модуля объемной упругости смеси от давления, при различных значениях растворенного газа.

На (рис. 2) мы видим, что кривая 1 получена при количестве газа 0%, кривая 2 – количество газа 1%, кривая 3 – количество газа 5% и кривая 4 – количество газа 10%.

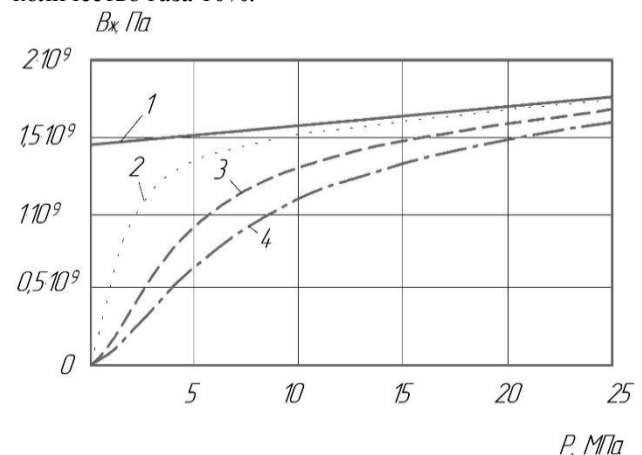


Рис. 2. Зависимость модуля объемной упругости смеси от давления, при различных значениях растворенного газа (в процентном содержании)

Можно сделать вывод, что зависимость модуля объемной упругости смеси от давления не линейна, причем чем больше содержания газа, тем большее

расхождение полученных данных с эмпирической формулой (12), особенно при малых давлениях.

Для наглядности построим график зависимости используя формулы (15), (17) и (20) получим результат на (рис. 3) где можем наблюдать, что кривая 1 – график получен по формуле (15), кривая 2 – график получен по формуле (17), кривая 3 – график получен по формуле (20).

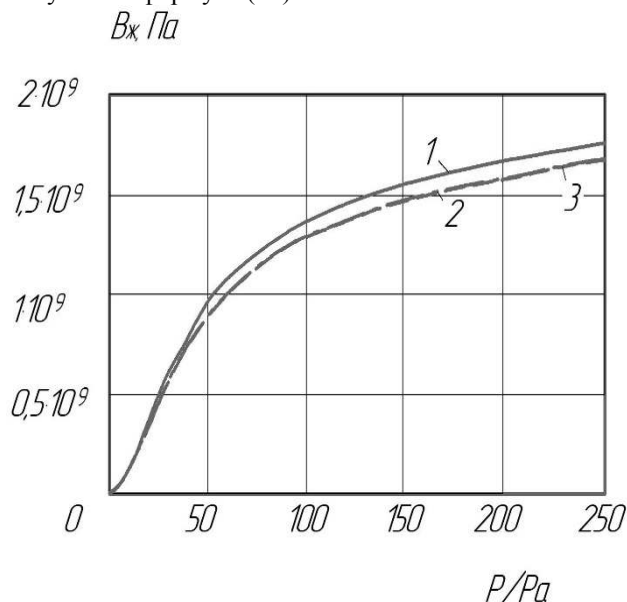


Рис. 3. Кривые зависимости модуля объемной упругости смеси от давления при равных условиях.

Кривые полученные из формул (17) и (20) фактически совпадают и накладываются друг на друга, а кривая полученная по формуле (15) имеет не большое отличие, хотя характер кривой, практически не отличается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что изменение модуля объемной упругости происходит в широких пределах и зависит от используемой жидкости, температуры, давления,

скорости (частоты) деформации и характера термодинамического процесса сжатия. Представленная зависимость не линейна. Особенно это заметно при относительно малых давлениях (не более 10 Мпа), по этой причине необходимость учитывать нелинейную зависимость модуля объемной упругости жидкости, особенно для станкостроения и огромного количества гидрофицированных машин, применяемых в дорожно-строительной отрасли, лесозаготовительной, нефтяной и газовой промышленности.

В динамической теории привода наличие растворенного и нерастворенного газа в рабочей жидкости является значительной проблемой. Прогнозирование сжимаемости одна из главных задач.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гамынин Н. С. Гидравлический привод систем управления. – М.: Машиностроение, 1972.
2. Попов Д.Н. Механика гидро_ и пневмоприводов. – М.: Изд_во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002. – 320 с.
3. Метлюк Н.Ф., Автушко В.П. Динамика пневматических и гидравлических приводов автомобилей. – М.: Машиностроение, 1980.
4. Коробочкин Б.Л. Динамика гидравлических систем станков. – М.: Машиностроение, 1976.
5. Мандраков Е.А., Никитин А.А. Динамика гидросистем: монография. – М.: ИНФРА_М; Красноярск: Сиб. федер. ун_т, 2014.
6. Динамика гидропривода / под ред. В.Н. Прокопьева. – М.: Машиностроение, 1972.
7. Никитин А.А., Мандраков Е.А. Влияние нерастворенного газа в рабочей жидкости на динамику гидропривода лесопогрузчика // Известия Томского политехнического университета. Математика и механика. Физика. Т. 325. № 2. – С. 65–71. 2014.
8. Попов Д.Н., Панайотти С.С., Рябинин М.В. Гидромеханика / под ред. Д.Н. Попова. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002.

Лунев Александр Сергеевич - старший преподаватель кафедры «Машины и оборудование нефтяных и газовых промыслов», институт нефти и газа, Сибирский федеральный университет, Тел. 8(923)303-03-33, e-mail: Allynev@mail.ru

Никитин Александр Анатольевич –кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологические машины и оборудование», Политехнический институт, Сибирский федеральный университет, Тел. 8(933)332-57-44, e-mail: aannikitin@yandex.ru

ANALYSIS OF METHODS FOR DETERMINING THE VOLUME ELASTICITY MODULUS OF A LIQUID AND ITS DEPENDENCE ON PRESSURE AND GAS CONTENT

A.S. Lunev, A.A. Nikitin

Siberian Federal University, Krasnoyarsk.

This paper considers the dependence of the volume elasticity modulus of the liquid on the gas content and pressure, applicable to the hydraulic drive of self-propelled machines. The description of the processes occurring in the hydraulic drive must be made taking into account many factors and criteria. The significance of the work can be indicated by the fact that the working fluid of the hydraulic drive can not be considered as non-compressible, since it is a mixture of gas (dissolved and non-dissolved) and liquid, which is essentially a gas-liquid mixture. The dissolved gas can pass to the undissolved gas and back during the operation of the hydraulic drive and affect the wave, transient and dynamic processes. The gas dissolves at different speeds in different parts of the hydraulic drive. The results will be useful for upgrading existing hydraulic systems and designing new ones. The non-linearity of the change in the volume elasticity modulus of the liquid is especially noticeable at relatively low pressures (no more than 10 MPa)

Index terms: *volume elasticity modulus, hydraulic drive, gas-liquid mixture, pressure.*

REFERENCES

1. Gamynin N. S. Hydraulic drive of control systems. - Moscow: Mashinostroenie, 1972.
2. Popov D. N. Mekhanika gidro_ and pnevmoprivodov. - M.: Izd_vo MSTU n. a. Bauman, 2002.
3. Metlyuk N. F., Avtushko V. P. Dynamics of pneumatic and hydraulic drives of automobiles. - Moscow: Mashinostroenie, 1980.
4. Korobochkin B. L. Dynamics of hydraulic systems of machine tools. - Moscow: Mashinostroenie, 1976.
5. Mandrakov E. A., Nikitin A. A. Dynamics of hydraulic systems: monograph. - M.: infra-m; Krasnoyarsk: Sib. Feder. UNT, 2014.
6. Dynamics of hydraulic drive / ed. V. N. Prokoviev. - Moscow: Mashinostroenie, 1972.
7. Nikitin A. A., Mandrakov E. A. Influence of undissolved gas in the working fluid on the dynamics of the hydraulic drive of the log loader // Proceedings of Tomsk Polytechnic University. Mathematics and mechanics. Physics. Vol. 325. No. 2. - Pp. 65-71. 2014
8. Popov D. N., Panaiotti S. S., Ryabinin M. V. Gidromekhanika / ed. by D. N. Popov. - Moscow: Publishing house of Bauman Moscow state technical University, 2002.

Lunev Alexander Sergeevich -senior lecturer of the Department "Machinery and equipment of oil and gas fields", Institute of oil and gas, Siberian Federal University, Tel. 8 (923)303-03-33, e-mail: Allynev@mail.ru

Nikitin Alexander Anatolyevich -candidate of technical Sciences, associate Professor of the Department "Technological machines and equipment", Polytechnic Institute, Siberian Federal University, Tel. 8 (933)332-57-44, e-mail: aannikitin@yandex.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕХНОЛОГИИ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ

К.Н. Соловьёва¹, В.Н. Беляев¹, Е.А. Петров^{1,2}

¹ Федеральный научно-производственный центр «АЛТАЙ», г. Бийск

² Бийский технологический институт АлтГТУ им. И.И. Ползунова, г. Бийск

Перспективные направления коммерциализации детонационных наноалмазов (ДНА) связаны с выпуском высокотехнологичной продукции биомедицинского назначения, полировальных материалов для суперфинишной обработки поверхности и изделий микроэлектроники. В этих областях применения огромное значение имеет размерный фактор и степень чистоты алмазной продукции. Размер и физико-химические свойства ДНА в равной мере зависят от технологий синтеза и технологий химической очистки. Существующие базовые технологии очистки не полностью обеспечивают современные требования качества ДНА. Поэтому применяются дополнительные стадии очистки, рассчитанные на увеличение содержания основного вещества в ДНА и снижение содержания твердых примесей менее 1 %. В данной работе исследовались свойства образцов ДНА полученные на разных стадиях глубокой очистки. Технология глубокой очистки, включает в себя последовательную обработку ДНА: плавиковой кислотой; соляной кислотой; гидроксидом натрия и ионообменными смолами. После каждой стадии образцы ДНА промывались дистиллированной водой до достижения pH нейтральной среды. В качестве исходных образцов использовались промышленные партии ДНА производства АО «ФНПЦ «Алтай», которые в дальнейшем и подвергались глубокой очистке. Оценивались качественный и количественный состав твердых примесей, элементный состав, качественный состав поверхности методом ИК-спектроскопии и средние размеры агрегатов ДНА. Показано, что применение технологии глубокой очистки по сравнению с базовой, позволяет увеличить содержание основного вещества до 87-88 %, снизить содержание твердых примесей до 0,1-0,2 %, уменьшить размеры агрегатов в ДНА.

Ключевые слова: детонационный наноалмаз, глубокая очистка, элементный состав, размеры агрегатов, ИК-спектры.

ВВЕДЕНИЕ

Перспективные направления коммерциализации ДНА связаны с выпуском высокотехнологичной продукции биомедицинского назначения, полировальных материалов для суперфинишной обработки поверхности и изделий микроэлектроники [1-4]. В этих областях применения огромное значение имеет размерный фактор и степень чистоты алмазной продукции. Размер и физико-химические свойства ДНА в равной мере зависят от технологий синтеза и технологий химической очистки. При уменьшении размера алмазных частиц до 5...10 нм вклад поверхностных состояний в основные свойства материала скачкообразно возрастает. Поэтому при очистке ДНА значительное влияние приобретает функциональный состав поверхности, а определяющими факторами становятся размер частиц, природа применяемых сред и температурно-временные режимы отдельных стадий.

Говоря о технологиях очистки ДНА, необходимо разделять понятия базовой и глубокой очистки. Предметом базовой очистки является процесс выделения алмазной фазы из конденсированных продуктов синтеза, включающие также неалмазные формы углерода и технологические примеси. Известные базовые технологии в основном опираются

на использовании серноазотных и нитроолеумных смесей, при температуре 200 – 250 °C [5]. С помощью данных окислителей в промышленных условиях организован процесс очистки ДНА в реакторах проточного типа с незначительным объемом реакционной зоны. Данная технология в целом позволила автоматизировать основные операции процесса очистки ДНА и обеспечить требования по содержанию твердых примесей (зольность) не более 5 %, а углерода не менее 82 % [6]. Для получения более чистого продукта разработана технология глубокой очистки основанной на применении дополнительных стадий с использованием кислот, щелочей и ионообменных смол. Эта технология позволяет повысить содержание углерода в ДНА и снизить зольность [4,7].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В данной работе исследовались свойства образцов ДНА, полученные на разных стадиях глубокой очистки. Оценивались качественный и количественный состав твердых примесей, элементный состав, качественный состав поверхности методом ИК-спектроскопии и средние размеры агрегатов ДНА.

Глубокая очистка ДНА, включает последовательную обработку: 40 % плавиковой

кислотой (HF); 15 % раствор соляной кислоты (HCl); 2 % раствором гидроксида натрия (NaOH) и ионообменными смолами (катионит марки КУ-2 и анионит АВ-17-8). После каждой стадии образцы *ДНА* промывались дистиллированной водой. Данную операцию повторяли до достижения pH нейтральной среды. В качестве исходных образцов использовались промышленные партии *ДНА* производства АО «ФНПЦ «Алтай», которые в дальнейшем подвергались глубокой очистке.

КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ТВЕРДЫХ ПРИМЕСЕЙ *ДНА*

В (табл. 1) приведены количественный и качественный состав примесей *ДНА* полученной по базовой технологии и после применения дополнительных стадий очистки. Состав и количество примесей определялись атомно-эмиссионным методом на спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Германия).

ДНА после базовой обработки содержал основные примеси кремния, кальция, железа, и алюминия, а также в меньшем количестве – серу, никель и медь. Применение плавиковой кислоты в основном предназначено для удаления химически стойких оксидов и карбидов, главным образом кремния, алюминия и кальция. В (табл. 1) видно, что использование плавиковой кислоты позволило

снизить содержание кремния и железа, и существенно снизить содержание зольности. При последующей обработке соляной кислотой в основном удалялись металлы и водонерастворимые соли кальция, железа и меди, при этом содержание зольности также заметно снижалось. После кислотной обработки большая часть твердых примесей переходила в растворимые формы. *ДНА* способен активно адсорбировать соли и кислоты из раствора, поэтому для более полного отделения от адсорбированных кислот и солей применялись гидроксид натрия и ионообменные смолы. Водная суспензия *ДНА* с концентрацией 1 – 1,2 % пропускалась сначала через катионообменную, а затем через анионообменную колонны. При этом катионы металлов сорбировались катионитом, а на анионитах происходит сорбция кислотных остатков. Это позволило снизить общее количество твердых примесей, однако качественно состав примесей при этом не изменился.

В связи с этим проводились дополнительные исследования, в которых производилась, замена трех последних стадий на стадию воздействия 36 % азотной кислотой. Общая технология при этом состояла из последовательных обработок плавиковой, соляной и азотной кислотами. Результаты исследований по данной технологии представлены в (табл. 2), как *ДНА – КО*.

Табл. 1. Состав и количество примесей в зависимости от условий и стадий обработки *ДНА*

Стадии обработки	зольность, %	Массовые доли элементов в составе зольного остатка, мг (атм.)						
		Si	S	Ca	Al	Ni	Fe	Cu
базовая	4,10	0,69	0,06	154,75	10,49	1,27	174,40	2,75
HF	1,37	0,01	0,04	130,10	9,70	0,17	57,1	4,73
HCl	0,63	0,01	0,04	20,29	6,23	0,02	1,17	0,30
NaOH	0,16	0,35	0,01	16,25	8,93	0,11	35,90	1,20
катионит	0,14	0,31	0,03	15,40	3,98	0,05	1,79	0,84
анионит	0,09	<0,01	0,01	5,64	0,57	0,03	0,80	0,43

Табл. 2. Сравнительные результаты состава и количества примесей *ДНА – ГО* и *ДНА – КО*

Образец	зольность, %	Массовые доли элементов в составе зольного остатка, мг (атм.)						
		Si	S	Ca	Al	Ni	Fe	Cu
базовый <i>ДНА</i>	4,1	0,69	0,06	154,75	10,49	1,27	174,4	2,75
<i>ДНА–ГО</i>	0,09	<0,01	0,01	5,64	0,57	0,03	0,80	0,43
<i>ДНА–КО</i>	0,18	0,01	0,01	4,26	<0,01	0,01	1,07	0,10

По результатам исследований видно, что образцы *ДНА* имеют близкие показатели по содержанию состава примесей, но незначительно отличаются по содержанию зольности. Однако по затратам технология *ДНА–КО* является более экономичной и производительной.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

Элементный анализ определялся газохроматографическим методом на элементном анализаторе FlashEATM 1112 фирмы Thermo Quest

(Италия) при температуре сжигания 900°C. Результаты исследований приведены в (табл. 3).

Табл. 3. Элементный состав *ДНА* глубокой очистки

Образец	Элементный состав, %			
	C	H	N	O
базовый <i>ДНА</i>	82,06	0,79	1,66	13,49
<i>ДНА–ГО</i>	87,22	0,78	1,62	10,38
<i>ДНА–КО</i>	88,00	0,64	1,50	9,86

Согласно данным (табл. 3), общее содержание углерода для *ДНА–ГО* и *ДНА–КО* по сравнению с базовым *ДНА* увеличивается, а азота и водорода

примерно одинаково, но заметно снижается содержание кислорода. Наличие гетероатомов водорода, кислорода, азота в ДНА свидетельствует о том, что они могут входить как в состав объёмной структуры, так и в качестве примесей на поверхности.

На (рис. 1) приведены результаты ИК-спектроскопии образцов ДНА. Исследования проводились на спектрометре S125-2048/14 фирмы «Solar ТП» в области частот от 600 до 4000 см^{-1} .

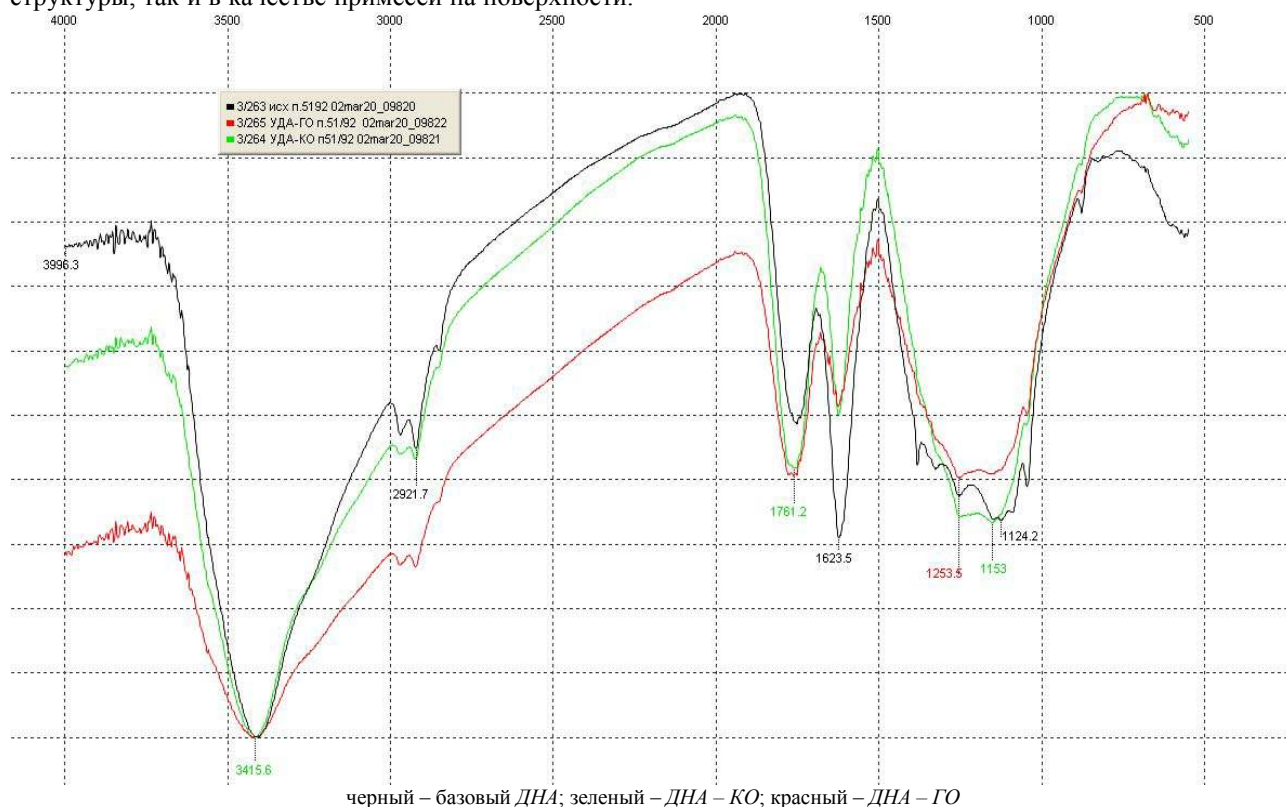


Рис. 1. ИК-спектры образцов ДНА

Поглощения в области спектров более 1350 см^{-1} связывают с наличием поверхностных групп, а поглощения в области менее 1350 см^{-1} соответствуют колебаниям кристаллической решетки при наличии в ней примесей и других структурных дефектов.

Характеристические колебания менее 1350 см^{-1} для всех образцов практически одинаковы и представлены дефектами, связанными с включениями в структуру решетки алмаза азота (полосы поглощения в области 1260 и 1120 см^{-1}) и кислорода с пиком на чистоте 1053 см^{-1} , относящихся к валентным колебаниям С-О в составе С-О-С групп [8-10]. В процессе глубокой очистки внутренние дефекты не должны претерпевать изменений, поэтому наличие полос, их ширина и интенсивность одинакова как для базового, так и для ДНА – ГО и ДНА – КО.

Реальная структура ИК-спектров всех образцов ДНА в области выше 1350 см^{-1} представлена двумя широкими полосами поглощения с пиком 3430-3415 см^{-1} (валентное колебание ОН-группы) и с пиком 1640-1620 см^{-1} (дифференциальное колебание ОН-группы). Третья по интенсивности полоса поглощения с пиком 1770-1730 см^{-1} соответствует

валентным колебаниям С=О в составе карбонильных и карбоксильных групп. Так же присутствуют небольшие пики в спектральной области 2960-2920 см^{-1} и 2860-2830 см^{-1} соответствующие валентным колебаниям С-Н (асимметричным и симметричным соответственно) в структуре алкановых и алкеновых углеводородных групп.

Приведенные выше примеси присутствуют для всех образцов ДНА, однако судя по интенсивности пиков содержание их уменьшается в ряду базовый ДНА, ДНА – ГО и ДНА – КО. Уменьшение содержания примесей в процессе глубокой очистки в основном происходит за счет снижения содержания кислородсодержащих групп, и это согласуется с данными элементного анализа. Дальнейшее увеличение содержания углерода и снижения примесей на поверхности возможно путем термообработки в вакууме при температуре 600-700 °С [4].

СРЕДНИЕ РАЗМЕРЫ АГРЕГАТОВ

Средние размеры агрегатов определялись с помощью OLYMPUS OMEC DC130. Данные

проанализированы с помощью программного обеспечения OLYMPUS Particle Image Processor (PIP 9.0). Образцы ДНА исследовались в виде суспензии с концентрацией 5 %, полученной после стадии окончательной промывки до нейтральной среды. Перед измерением образцы обрабатывались ультразвуком с частотой 20 кГц в течение 4 минут. Результаты приведены на (рис. 2) и сведены в (табл. 4).

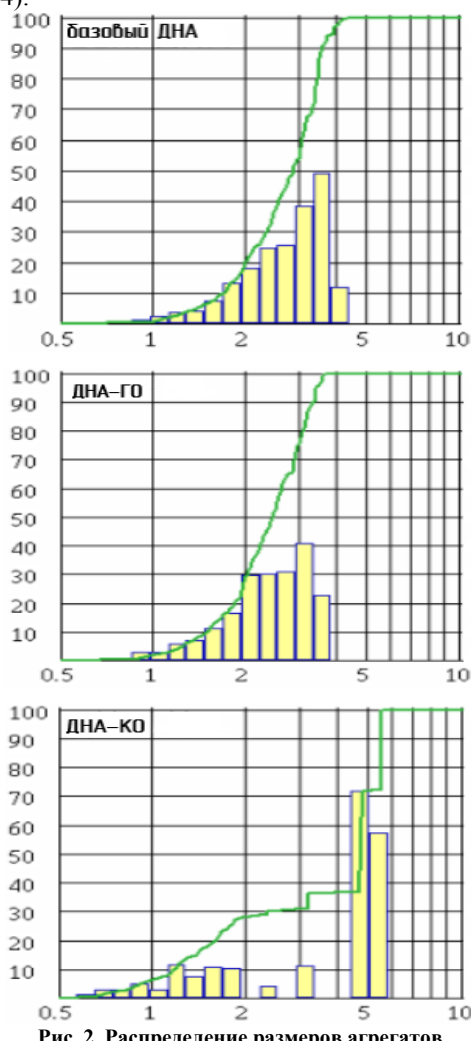


Рис. 2. Распределение размеров агрегатов

По данным работы [11] распределение агрегатов ДНА по размерам в водной среде находятся в пределах от 30 до 250 мкм. При обработке ультразвуком в течение 2 минут агрегаты разбиваются, сохраняются только устойчивые агрегаты с размерами примерно на порядок ниже, чем до обработки ультразвуком. Судя по данным (рис. 2), образцы ДНА разбиваются до устойчивых агрегатов, но для разных образцов распределение агрегатов по размерам отличаются. Образцы ДНА – ГО по сравнению с базовым представлены равномерным распределением в сторону меньших размеров, а образцы ДНА – КО имеют группы как мелких

агрегатов в области 0,5-2 мкм., так и крупных в области 3 и 4-6 мкм.

В (табл. 4) видно, что для ДНА – ГО все размеры агрегатов значительно ниже, а удельная поверхность выше, чем для базового ДНА. Для ДНА – КО среднеарифметическое значение наиболее низкое из всех образцов, но присутствуют более крупные агрегаты. Наличие большого количества мелких частиц обеспечивают более высокую удельную поверхность.

Табл. 4. Средние диаметры (D) агрегатов в образцах ДНА

Образец ДНА	D _{4,3} , мкм	D _{1,0} , мкм	D ₅₀ , мкм	D ₁₀ , мкм	D ₉₀ , мкм	S.S.A., м ² /см ³
Базовый	2,77	1,84	2,91	1,69	3,61	2,84
ГО	2,45	1,68	2,48	1,50	3,28	3,21
КО	3,86	1,03	4,73	1,17	5,55	4,59

Примечание: D_{4,3} – массовый; D_{1,0} – арифметический; D₅₀ – медианный; D₁₀ – нижний предельный; D₉₀ – верхний предельный; S.S.A. – удельная поверхность.

Полученные результаты полезны тем, что для использования в полировальных системах, где важен монофракционный состав, более приемлем ДНА – ГО, а там, где более важна удельная поверхность предпочтительнее ДНА – КО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение технологии глубокой очистки по сравнению с базовой, позволяет увеличить содержание основного вещества, снизить содержание твердых и поверхностных примесей, уменьшить размеры агрегатов в ДНА. Исследована динамика снижения примесей в зависимости от условий и количества стадий глубокой очистки. Показано, что последовательная обработка кислотами, щелочью и смолами (ДНА – ГО) позволяет повысить содержание основного вещества до 87 %, а зольность снизить до 0,09 %. Глубокая очистка только кислотами (ДНА – КО) снижает зольность до 0,18 % при этом технология является более производительной и экономичной.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-19070 мк.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Витязь, П.А. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение. / П. А. Витязь [и др.]; под общ.ред. П. А. Витязя. – Минск: Беларус. навука, 2013. – 381 с.
2. Химия поверхности детонационных наноалмазов как основа создания продукции биомедицинского назначения / И.В. Шугалей [и др.]. – СПб.: ЛГУ имени А.С. Пушкина, 2012. – 152 с.
3. Леонидов Н.Б. Перспективность применения наноалмазов в качестве носителей для систем доставки лекарственных веществ / Н.Б. Леонидов, Н.Г. Селезнев, Р.Ю. Яковлев // Медицина в Кузбассе. – Спецвыпуск №7. – 2009, – С. 56-57.
4. Петров Е.А. Детонационный синтез наноматериалов. Наноалмазы и нанотехнологии: монография [Текст] / Е.А. Петров;

М-во образования РФ. Алт. гос. техн. ун-т, Бийск. технол. ин-т. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2015. – 253 с.

5. Петров Е.А. Нитроолеумные смеси в практике очистки детонационных алмазов / Е.А. Петров // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства и применение. IV Ставеровские чтения: Труды Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. – 2006. – С. 69-70.

6. Сакович, Г.В. Синтез, свойства, применение и производство наноразмерных синтетических алмазов. Часть 2. Применение и производство / Г.В.Сакович, В.Ф.Комаров, Е.А.Петров // Сверхтвердые материалы. - 2002. - № 4. - С. 8-23.

7. Соловьёва, К.Н. Основы технологии финишной очистки детонационных наноалмазов / К.Н. Соловьёва, Е.А. Петров, В.Н. Беляев // Вестник Технологического университета. – 2019. – Т. 22. – № 12. – С. 85-87.

8. Mironov, E. V. From analysis of the structure of ultrafine diamond to the problem of its formation kinetics / E.V. Mironov, E.A. Petrov, A.Y. Korets // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2004. – V. 40(4). – P. 473-476.

9. Mironov, E. Detonation synthesis ultradispersed diamond structural properties investigation by infrared absorption / E. Mironov, E. Petrov, A. Koretz // Diamond and Related Materials. 2002. – V.11. – P. 872 - 876.

10. Васильев А.Н. Введение в спектроскопию диэлектриков. Часть I: Учебное пособие / А.Н. Васильев, В.В. Михайлин // – М.: НИЯФ МГУ, 2008. – 219 с.

11. Петров Е.А. Физико-химические свойства наноалмазов детонационного синтеза / Е.А. Петров, А.А. Колесова, Балахнина, Н.В. Кузнецова, Н.В. Аверьянова, А.Б. Прибавкин // Южно-сибирский научный вестник. – 2019. - №3. – С 121-125.

Соловьёва Кристина Николаевна – инженер, АО “ФНПЦ “Алтай”, г. Бийск, тел. +7(3854)305861, e-mail: lab.nanodiamond@rambler.ru.

Беляев Вячеслав Николаевич – канд. тех. наук., начальник отдела АО “ФНПЦ “Алтай”, г. Бийск, (3854)305861, e-mail: lab.nanodiamond@rambler.ru.

Петров Евгений Анатольевич – д.т.н., профессор, декан инженерного спецфакультета БТИ АлтГТУ, гл. научный сотрудник АО “ФНПЦ “Алтай”, тел. +7(3854)432284, e-mail: htemi@bti.secna.ru.

RESEARCH OF PROPERTIES OF DETONATION NANODIAMOND DEPENDING ON DEEP CLEANING TECHNOLOGY

K.N. Solovyeva¹, E. A. Petrov^{1,2}, V.N. Belayev¹

¹Federal Scientific and Production Center "ALTAY", Biysk

²Biysk Technological Institute (branch) Altai State Technical University I.I. Polzunova, Biysk

Promising areas of commercialization of detonation nanodiamonds (DND) are associated with the release of high-tech biomedical products, polishing materials for superfinishing surfaces and microelectronics products. In these areas of application, the dimensional factor and the degree of purity of diamond products are of great importance. The size and physicochemical properties of DNDs are equally dependent on synthesis technologies and chemical treatment technologies. Existing basic cleaning technologies do not fully meet the modern quality requirements of DND. Therefore, additional purification steps are used, designed to increase the content of the basic substance in DND and reduce the content of solid impurities by less than 1%. In this work, we studied the properties of DND samples obtained at different stages of deep cleaning. Deep cleaning technology, including sequential treatment of DND: hydrofluoric acid; hydrochloric acid; sodium hydroxide and ion exchange resins. After each stage, DND samples were washed with distilled water until a neutral pH was reached. JSC «FR&PC «ALTAY», which went through a deeper cleaning. To evaluate the qualitative and quantitative components of the structure, elemental composition, qualitative surface composition by IR spectrometry and the average sizes of DND aggregates. It is shown that the use of deep cleaning technologies allows you to compare the content of basic substances to 87-88%, reduce the content of basic components to 0.1-0.2%, reduce the size of the aggregates in the DND.

Index terms: detonation nanodiamonds, deep cleaning, elemental composition, dimensions of aggregates, IR spectra.

REFERENCES

1. Vityaz, P.A., et al. Nanodiamonds of detonation synthesis: preparation and application. Minsk: Belarus. Navuka, 2013.
2. Shugaley, I.V., et al. Chemistry of the surface of detonation nanodiamonds as the basis for creating biomedical products. Saint Petersburg: Pushkin state University, 2012.
3. Leonidov, N.B. and N. G. Selezenev «Prospects for the use of nanodiamonds as carriers for drug delivery systems» *Medicine in Kuzbass*, vol. 7, pp. 56-57 May 2009.
4. Petrov, E.A. Detonation synthesis of nanomaterials. Nanodiamonds and nanotechnologies. Biysk: AltGTU, 2015
5. Petrov, E.A., «Nitrooleum mixtures in the practice of cleaning detonation diamonds,» *Ultrafine powders, nanostructures materials: preparation, properties and applications. IV Staverovskie reading*, Krasnoyarsk, Russia, pp. 69–70 Sep. 2006.
6. Sakovich, G.V., V.F. Komarov and E.A. Petrov, «Synthesis, properties, application and production of nanoscale synthetic diamonds. Part 2. Application and production», *Superhard material*, vol 4, pp. 8-23, Dec. 2002.
7. Solovyova, K.N., E.A. Petrov and V.N. Belyaev «Fundamentals of technology for finishing cleaning of detonation nanodiamonds», *Bulletin of the Technological University*, Vol. 22, pp. 85-87, Dec. 2019.
8. Mironov, E.V., Petrov, E. A., and Korets, A. Y. «From analysis of the structure of ultrafine diamond to the problem of its formation kinetics», *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, vol. 40, no. 4, pp. 473-476, Apr. 2004.
9. Mironov, E.V., E. Petrov and A. Koretz «Detonation synthesis ultradispersed diamond structural properties investigation by infrared absorption» *Diamond and Related Materials*, Vol 11, pp. 872 – 876, Oct. 2002.
10. Vasiliev, A.N. and V.V. Mikhailin, Introduction to the spectroscopy of dielectrics. Part I: Textbook. Moscow: NIYAF MSU, 2008.
11. Petrov E.A., et al. «Physical and chemical properties of nanodiamonds of detonation synthesis» *South-Siberian scientific Bulletin*, vol 3, pp.121-125, Apr. 2019

Solovyeva Kristina Nikolaevna – engineer JSC “FR&PC “ALTAY”, tel. + 7(3854)305861, e-mail: lab.nanodiamond@rambler.ru.

Petrov Evgeny Anatolievich – doctor of sciences, professor, head of department of Engineering SpecFaculty of BTI AltGTU, tel. +79132415107, e-mail: htemi@bti.secna.ru.

Belayev Vyacheslav Nikolaevich – cand. of Tech. Scien, department head, JSC “FR&PC “ALTAY”, Biysk, (3854)305861, e-mail: lab.nanodiamond@rambler.ru.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА ОСНОВЕ ОТВЕРДИТЕЛЯ ЭТАЛ-23Х

А.Н. Блазнов, В.В. Самойленко, М.Е. Журковский, В.В. Фирсов, Н.В. Бычин, Е.В. Атясова, З.Г. Сакошев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, г. Бийск

В работе исследовано эпоксидное связующее на основе смолы ЭД-20 и отвердителя аминного типа Этал-23Х. Цель работы – исследование реологических, физико-механических и термомеханических свойств образцов связующего, отвержденного при различных режимах. Вязкость и изменение вязкости связующего определяли на ротационном вискозиметре. Температуру стеклования определяли методом ТМА по ГОСТ 32618.2-2014, степень полимеризации и температуру стеклования – методом ДСК по ГОСТ Р 57687-2017 и ГОСТ Р 55135-2012 соответственно, прочность при растяжении – по ГОСТ 11262-2017. Исследование реологии связующего показало, что оно имеет низкую начальную вязкость (1,4 Па·с), связующее при комнатной температуре малоактивное и может перерабатываться около 5-ти часов. Результат испытания образцов связующего на растяжение показал, что оно имеет достаточно хорошую прочность после отверждения 4 ч при 60 °С (69,4 МПа), не уступающую другим составам из этого же класса. Дополнительная термообработка при температуре 100 °С приводит к небольшому понижению прочности (до 58,8 МПа). Температура стеклования возрастает с 85 °С до 90 °С при увеличении времени и температуры выдержки (от 60 °С до 100 °С), соответственно. Степень полимеризации образцов связующего, определенная методом ДСК – составляет 93-95 %, температура стеклования – 80 °С, что соответствует данным ТМА. Таким образом, рекомендованный режим отверждения (2 ч при 23 °С + 4 ч при 60 °С) обеспечивает оптимальное сочетание физико-механических, термомеханических свойств связующего с отвердителем Этал-23Х, не уступающее другим связующим «холодного» отверждения.

Ключевые слова: эпоксидные связующие, аминный отвердитель Этал-23Х, Этал-45М, ТМА, ДСК, прочность, растяжение, температура стеклования, отверждение, степень полимеризации.

ВВЕДЕНИЕ

Для создания армированных полимеров широкое применение находят эпоксидные смолы на основе различных отвердителей [1, 2]. Низковязкий отвердитель «Этал-23Х» – циклоалифатический отвердитель аминного типа, обладает рядом преимуществ, которые позволяют применять его в производстве стеклопластиков. Предназначен для холодного отверждения эпоксидных смол и компаундов. Не содержит растворителей. В тонком слое бесцветный. В толстых слоях имеет легкий желтоватый оттенок [1].

Отвердитель рекомендуется применять для следующих целей:

- изготовление стеклопластиковых и углепластиковых изделий методом контактного и вакуумного формования, в том числе радиопрозрачных, устойчивых к УФ, пресной и морской воде.
- изготовление декоративных и защитных покрытий бетонных, металлических, деревянных поверхностей, устойчивых к воздействию окружающей среды, изделий из нержавеющей стали;
- изготовление лакокрасочных покрытий для внутренних и наружных работ;

- нанесение финишного глянцевого или полуглянцевого покрытия полимерных полов, с повышенной устойчивостью к царапанью.

Обеспечивает высокую прочность и водостойкость готовых изделий.

По физико-химическим, механическим и электрическим показателям в смеси с эпоксидной смолой ЭД-20 соответствует нормам [1], указанным в таблице 1.

Табл. 1 – Характеристики отвердителя Этал-23Х

Наименование показателя	Норма по ТУ
1. Соотношение со смолой ЭД-20 (вес.ч.)	100:32
2. Вязкость по вискозиметру ВЗ-4 при T=25 °С, с, не более	19
3. Время жизни в массе 200г с ЭД-20, T=25 °С, ч, не менее	4,5
4. Время гелеобразования в слое 1-2мм, при T=60 °С, мин, не более	80
5. Прочность при растяжении, МПа, не менее	60
6. Прочность при изгибе, МПа, не менее	97,75
7. Теплостойкость по Мартенсу, °С, не менее	110
8. Водопоглощение, %, не более	0,03
9. Адгезия к бетону	Отрыв по бетону

Режим отверждения при изготовлении композиционных материалов играет немаловажную роль. Если КМ будет недоотвержден, то он будет обладать не полным ресурсом физико-механических

свойств. Режим отверждения влияет на себестоимость продукта, путем использования дорогого оборудования и его качество. Важно при отверждении не допустить резкого подъёма температуры отверждения, а иначе, изделие может получить температурный «удар», из-за которого снизятся эксплуатационные характеристики.

Деформационная теплостойкость является одной из важнейших характеристик материала. Она определяется температурой стеклования и характером деформаций, которые возникают при механическом напряжении и воздействии повышенной температуры на образец. Термомеханический анализ (ТМА) – температурная зависимость деформации при воздействии статической механической нагрузки на различные материалы (термопласты, реактопласты, эластомеры, адгезивы и покрытия, плёнки и волокна, металлы, керамика и композиты). Устанавливают при нагреве образца с постоянной скоростью [3].

Теплостойкость определяется температурными характеристиками процесса перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние, а также величиной деформации образца. Температура размягчения (стеклования) является характеристикой теплостойкости материала. Определяют методом ТМА по ГОСТ 32618.2-2014 [3] в точке пересечения касательных, проведенных к кривой температурной зависимости, полученной в эксперименте.

Степень полимеризации была определена методом ДСК. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) позволяет фиксировать тепловой поток, который характеризует происходящие в веществе изменения в результате нагрева или охлаждения [4]. Определяют по ГОСТ Р 57687-2017 на приборе NETZSCH DSC 204 F1 со скоростью нагрева образцов 10 °С/мин до 200-250 °С в инертной среде азота пропускаемого через измерительную ячейку со скоростью 30 мл/мин °С.

При первичном нагреве неотвержденное связующее переходит из жидкого состояния в твердое, при этом на кривой ДСК этот переход проявляется экзотермическим эффектом.

При использовании для исследований неотвержденного материала, найденные значения температур начала и конца экзотермической реакции позволяют определить режимы отверждения [5, 6]. Если же для исследования используется отвержденный полимер, то с помощью ДСК определяется значение температуры стеклования [7]. По площадям экзотермических пиков можно установить степень отверждения связующего [8-10].

Важной характеристикой связующего является его живучесть, которая определялась на ротационном вискозиметре путём измерения исходной динамической вязкости и изменения этой вязкости во времени [11].

Одними из классических методов определения физико-механических свойств отвержденных связующих являются испытания на растяжение и трехточечный изгиб.

Для определения прочности при растяжении по ГОСТ 11262-2017 [12] используют образцы в форме лопаток. Растягивают на разрывной машине при постоянной скорости перемещения подвижного зажима. Максимальную силу и удлинение регистрируют в момент разрыва.

С целью обоснованного выбора оптимальных температурно-временных условий полимеризации эпоксидного связующего на основе отвердителя Этал-23Х, были проведены экспериментальные исследования физико-механических и термомеханических свойств образцов связующего, изготовленных при разных режимах отверждения.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Для определения технологичности связующего на основе отвердителя Этал-23Х на ротационном вискозиметре были измерены исходная динамическая вязкость и изменение вязкости во времени. Приготавливали связующее в соответствии с рекомендуемым соотношением (табл. 1): 100 м.ч. – (ЭД-20) + 32 м.ч – (Этал-23Х), затем помещали в измерительную ячейку и определяли вязкость через определенные промежутки времени при температуре экспериментов 25 °С.

На рисунке 1 представлены результаты измерений динамической вязкости связующих при температуре 25 °С.

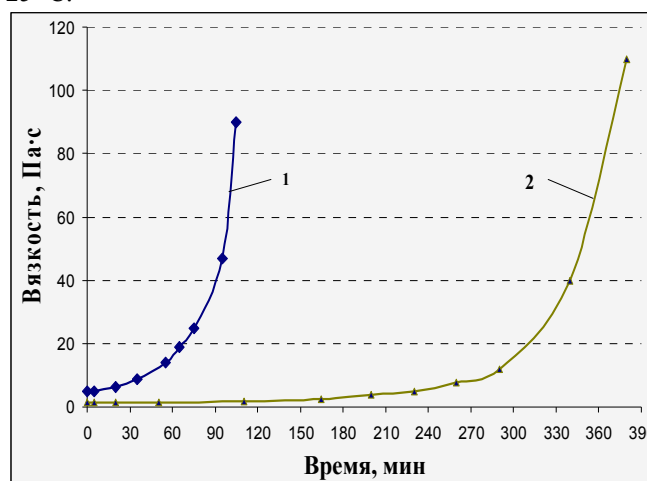


Рис.1 Изменение динамической вязкости связующего с Этал-23Х (2) при температуре 25 °С в сравнении со связующим на основе Этал-45М (1)

Как следует из приведенных на рисунке 1 данных, связующее на основе Этал-23Х имеет достаточно низкую начальную вязкость (1,4 Па·с), помимо этого, оно довольно неактивное (живучее) и может перерабатываться в течение более чем 5-ти часов.

Это существенно отличает отвердитель Этал-23Х от других аналогов, например Этал-45М (кривая 1 на рисунке 1), вязкость связующего с которым в комнатных условиях быстро возрастает и достигает 20 Па·с в течение 60 минут, после чего пропитка стеклопластика становится невозможной. Повышенная жизнеспособность отвердителя Этал-23Х открывает широкие возможности для его переработки, например при изготовлении стеклопластиков методом «мокрой» намотки.

Для проведения испытания на растяжение необходимо подготовить образцы по ГОСТ 11262-2017 (тип 2) [6]. Подготавливают навеску компонентов (смола ЭД-20, отвердитель), затем тщательно перемешивают вручную в течение 5 минут. Связующее заливают в подготовленные формы из фторопласта. Одновременно из одной порции заполняются: лопатки – для испытаний на растяжение, кубики со стороной 10 мм – для ТМА. Затем образцы извлекают из формы (рисунок 2) и подвергают механической обработке.



Рис.2 Образцы для проведения испытаний на растяжение после отверждения

Для определения механических свойств связующего с отвердителем Этал-23Х были изготовлены соответствующие образцы. Режимы отверждения изначально были приняты как для связующего с Этал-45М, так как эти отвердители аминной группы относят к отвердителям «холодного» отверждения, которые полимеризуются при комнатной температуре [13]. Однако вследствие низкой активности отвердителя Этал-23Х состав слишком медленно отверждается при комнатной температуре, образцы после 24 ч и 48 ч были хрупкие и имели слабую механическую прочность, которая не позволила извлечь их из формы. Поэтому был сделан вывод, что отвердитель Этал-23Х непригоден для изготовления композитов при комнатной температуре без дополнительной термообработки. После

отверждения в термошкафе в течение 4 ч при температуре 60 °С образцы были испытаны, результаты приведены в таблице 2.

Эти же образцы были еще дополнительно термообработаны при температуре 100 °С в течение 4 ч, прочность показана в таблице 2.

Следующая серия экспериментов была проведена с отверждением по «стандартному» режиму [13] (2 ч при комнатной температуре с термообработкой 4 ч при 60 °С). Результаты испытания показаны в таблице 2.

Табл. 2. Прочность при растяжении связующего с Этал-23Х

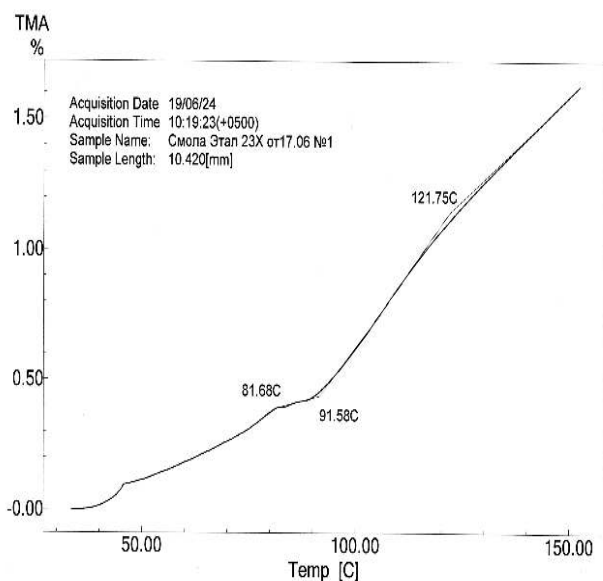
№ образца	Толщина, мм	Площадь, мм ²	Сила при разрушении, кН	Прочность, МПа	Деформация, %
Отверждение 2 сут при 23 °С + 4 ч при 60 °С					
1	3,50	35,80	2,64	73,7	20,0
2	3,84	39,28	2,63	67,0	20,0
3	4,48	43,41	2,47	56,9	18,0
4	4,48	45,83	3,20	69,8	21,0
Среднее значение				66,8	19,7
Отверждение 2 сут при 23 °С + 4 ч при 60 °С + 4 ч при 100 °С					
1	3,50	35,88	2,23	62,1	18,5
2	3,70	37,89	2,04	53,8	20,0
3	3,68	37,54	2,25	59,9	17,5
4	4,00	40,80	2,42	59,3	16,5
Среднее значение				58,8	18,1
Отверждение 2 ч при 23 °С + 4 ч при 60 °С					
1	4,15	42,33	3,10	73,2	16,5
2	3,97	40,65	2,87	70,6	15,5
3	3,83	39,45	2,74	69,4	15,5
4	3,68	37,68	2,43	64,5	13,0
Среднее значение				69,4	15,0

В соответствии с полученными данными после отверждения при 60 °С, связующее имело достаточно хорошую прочность, не уступающую другим исследованным составам из этого же класса [2,13]. Дополнительная термообработка при температуре 100 °С приводит к небольшому понижению прочности, как было получено ранее для отвердителя Этал-45 в работе [13].

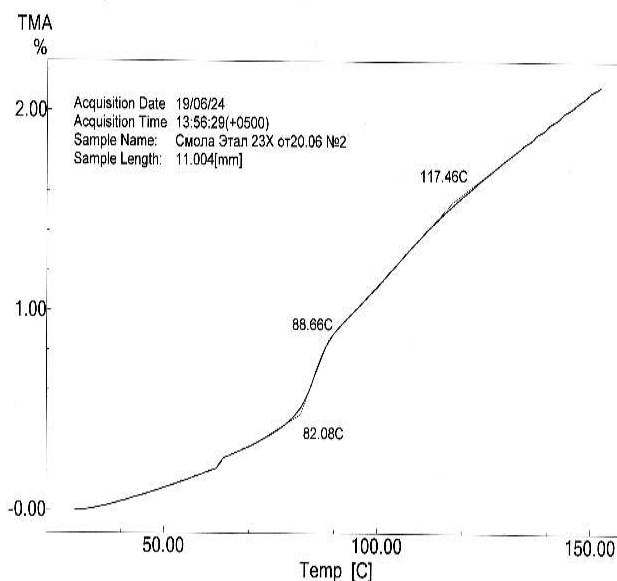
Для определения температуры стеклования методом ТМА использовали образцы связующего в виде кубиков размерами 10х10х10 мм. Испытания проводили по ГОСТ 32618.2-2014 на приборе ТМА-60.

При испытаниях использовался индентор диаметром 3 мм и площадью 7,065 мм². Нагрев образцов осуществляли при скорости 2 °С/мин до 150 °С, в потоке воздуха 40 мл/мин.

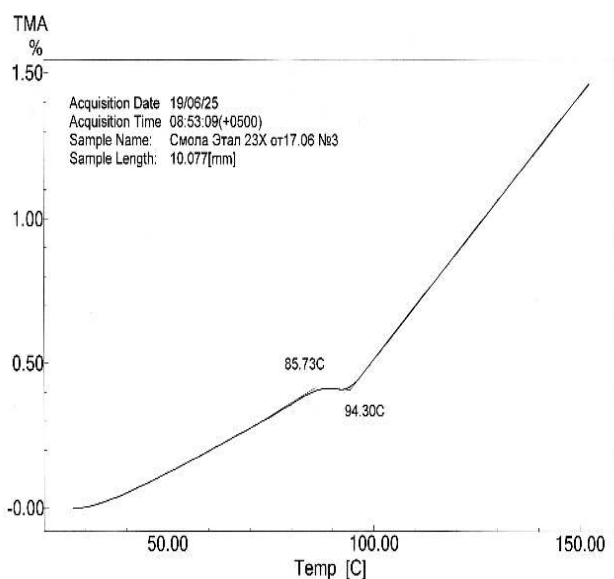
На рисунке 3 приведены типичные ТМА-кривые для образцов связующего, отвержденных при различных режимах.



а) отверждение по режиму 2 сут при 23 °C + 4 ч при 60 °C



в) отверждение по режиму 2 ч при 23 °C + 4 ч при 60 °C

Рис. 3 ТМА-кривые образцов связующего с Этал-23Х, отвержденных при различных режимах

б) отверждение по режиму 2 сут при 23 °C + 4 ч при 60 °C + 4 ч при 100 °C

Согласно рисунку 3 температура стеклования связующего с Этал-23Х, отвержденного по режиму 2 сут при 23 °C + 4 ч при 60 °C, составляет 87 °C (начало перегиба кривой при $T = 81,7$ °C и окончание при $T = 91,6$ °C). Дополнительная термообработка при 100 °C приводит к увеличению температуры стеклования до 90 °C (начало – 85,7 °C, окончание – 94,3 °C). Образец связующего, отвержденного по режиму 2 ч при 23 °C + 4 ч при 60 °C, показал величину температуры стеклования 85 °C (начало 82 °C, окончание 88,7 °C). Также на диаграмме появляется второй перегиб, характеризующий температуру стеклования – 117,5 °C (соответствующий перегиб наблюдается на рисунке 3а – 121,7 °C). Таким образом, несмотря на низкую активность отвердителя Этал-23Х, состав показал удовлетворительную теплостойкость после отверждения.

Проведены исследования степени полимеризации связующего методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) образцов связующего отвержденного при режиме (2 ч при 23 °C + 4 ч при 60 °C). ДСК-диаграмма образца связующего приведена на рисунке 4.

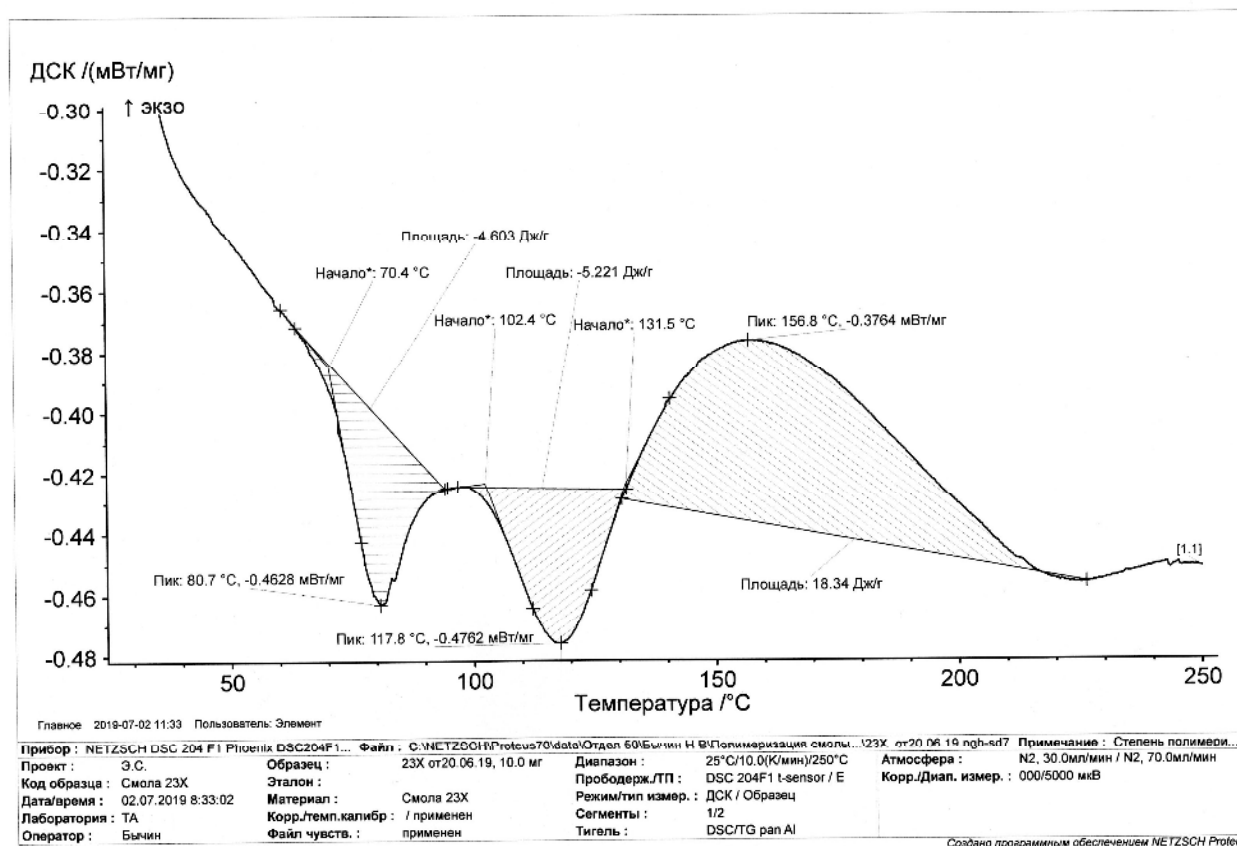


Рис.4 ДСК-диаграмма связующего на основе отвердителя Этал-23X отвержденного по режиму 2 ч при 23 °С + 4 ч при 60 °С

Площадь экзотермического эффекта, характеризующего степень отверждения – 18,3 Дж/г – мала, что согласуется с данными для отверждения Этал-45М [13]. Степень полимеризации составляет 93-95 %. Два пика на кривой ДСК – при 80,7 °С и 117,8 °С, характеризуют температуру стеклования связующего и соответствуют данным, полученным методом ТМА (рисунок 3в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований реологических свойств образцов связующего на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и отвердителя Этал-23X установлено, что оно имеет низкую начальную вязкость (1,4 Па·с), высокую жизнеспособность и может перерабатываться более чем 5 часов. Связующее имеет достаточно хорошую прочность после отверждения 4 ч при 60 °С (69,4 МПа), не уступающую другим составам из этого же класса. Дополнительная термообработка при температуре 100 °С приводит к небольшому понижению прочности.

В результате определения теплостойкости связующего методом ТМА выяснено, что температура стеклования возрастает при увеличении времени и температуры выдержки: 85 °С для режима отверждения 2 ч при 23 °С + 4 ч при 60 °С; 87 °С для

режима 2 сут при 23 °С + 4 ч при 60 °С и 90 °С для режима 2 сут при 23 °С + 4 ч при 60 °С + 4 ч при 100 °С. Таким образом, несмотря на низкую активность отвердителя Этал-23X, состав показал удовлетворительную теплостойкость после отверждения по рекомендуемому ранее режиму с Этал-45М.

Методом ДСК определена степень полимеризации 93-95 % образцов связующего отвержденного при режиме (2 ч при 23 °С + 4 ч при 60 °С), и температура стеклования – 80,7 °С и 117,8 °С, что соответствует результатам ТМА.

Таким образом, на основе результатов исследований связующего с отвердителем Этал-23X можно заключить, что по физико-механическим, термомеханическим свойствам оно сопоставимо со связующим на основе Этал-45М, и превосходит их.

Работа выполнена при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Эпоксидные материалы «ЭПИТАЛ» [Электронный ресурс] <http://www.epital.ru/hardeneres/e23x.html>.

2. Самойленко, В.В. Исследование реологических и физико-механических свойств связующих на основе отвердителей JL-19, Изофорондиамин и Джеффамин D-230 / В.В. Самойленко, В.В. Фирсов, А.Н. Блазнов, З.Г. Сакошев // Южно-Сибирский научный вестник. – 2020. – № 2 (30). С. 113-117.

3. ГОСТ 32618.2-2014. Пластмассы. Термомеханический анализ (ТМА). Часть 2. Определение коэффициента линейного теплового расширения и температуры стеклования. – М.: Стандартинформ, 2014. – 12 с.

4. Чуднов И.В. Особенности исследования гибридных полимерных связующих методом дифференциальной сканирующей калориметрии / И.В. Чуднов, Э.Ш. Ахметова, Г.В. Малышева // Материаловедение. – 2013. – № 5. – С. 22-25.

5. ISO 11357-2:1999. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC). Часть 5. Определение характеристических температур и времени по кривым реакции, определение энтальпии реакции и степени превращения.

6. ГОСТ Р 57687-2017 Пластмассы. Эпоксидные смолы. Определение степени отверждения эпоксидных смол с применением дифференциальной сканирующей калориметрии. – М.: Стандартинформ, 2017. – 12 с.

7. ГОСТ Р 55135-2012 (ISO 11357-2:1999). Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 2. Определение температуры стеклования. – М.: Стандартинформ, 2014. – 8 с.

8. Атясова Е.В. Исследование теплостойкости композитов с разной степенью отверждения / Е.В. Атясова, А.Н. Блазнов, И.К. Шундрин, В.В. Самойленко, В.В. Фирсов, С.С. Гребнев, И.А. Родионов // Ползуновский вестник. – 2016. – № 4. – Т.1 – С. 229-235.

9. Blaznov A.N. Thermomechanical characterization of BFRP and GFRP with different degree of conversion / A.N. Blaznov, E.V. Atyasova, I.K. Shundrina, V.V. Samoilenko, V.V. Firsov, A.S. Zubkov // Polymer Testing. – 2017. – Vol. 60. – P. 49-57.

10. Блазнов А.Н. Исследование процесса отверждения связующего на основе эпоксидной смолы и отвердителя Этал-45 / А.Н. Блазнов, Н.В. Бычин, М.Е. Журковский // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы XII Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием (22–24 мая 2019 года, г. Бийск) /

Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2019. – С. 300-303.

11. ГОСТ 25276-82. Полимеры. Метод определения вязкости ротационным вискозиметром при определении скорости сдвига. – М.: Издательство стандартов, 1982.

12. ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) Пластмассы. Метод испытания на растяжение. – М.: Стандартинформ, 2018. – 20 с.

13. Блазнов, А.Н. Исследование физико-механических свойств связующего на основе отвердителя Этал-45М / А.Н. Блазнов, М.Е. Журковский, В.В. Фирсов, В.В. Самойленко, Н.В. Бычин, Е.В. Атясова // Южно-Сибирский научный вестник. – 2019. – № 3(27). – С. 100-107.

Блазнов Алексей Николаевич – д.т.н., доцент, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией материаловедения минерального сырья, ИПХЭТ СО РАН, тел. (3854)305882, e-mail: blaznov74@mail.ru.

Самойленко Вячеслав Владимирович – к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории материаловедения минерального сырья, ИПХЭТ СО РАН, тел. (3854)305906, e-mail: labmineral@mail.ru

Журковский Максим Евгеньевич – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории материаловедения минерального сырья, ИПХЭТ СО РАН, тел. (3854)305906, e-mail: labmineral@mail.ru

Фирсов Вячеслав Викторович – ведущий инженер лаборатории материаловедения минерального сырья, ИПХЭТ СО РАН, тел. (3854)305906, e-mail: labmineral@mail.ru

Бычин Николай Валерьевич – старший научный сотрудник лаборатории материаловедения минерального сырья, ИПХЭТ СО РАН, тел. (3854)305906, e-mail: labmineral@mail.ru

Атясова Евгения Владимировна – к.т.н., ведущий инженер лаборатории материаловедения минерального сырья, ИПХЭТ СО РАН, тел. (3854)305906, e-mail: zhenecka0112@mail.ru.

Сакошев Захар Германович – инженер лаборатории материаловедения минерального сырья, ИПХЭТ СО РАН, тел. (3854)305906, e-mail: fak1_00@mail.ru

CHARACTERIZATION OF EPOXY BINDER BASED ON ETHAL-23X CURING AGENT

A.N. Blaznov, V.V. Samoilenko, M.E. Zhurkovsky, V.V. Firsov, N.V. Bychin, E.V. Atyasova, Z.G. Sakoshev

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk

Abstract—Here we examined an epoxy binder based on ED-20 resin and Ethal-23X curing agent. This study aimed to explore rheological, physicochemical and thermomechanical properties of the binder specimens cured at different regimes. The viscosity and the variation in viscosity of the binder were measured on a rotational viscometer. The glass transition temperature was determined by the TMA technique as per GOST R 32618.2-2014; the degree of polymerization and glass transition temperature were measured by the DSC technique as per GOST R 57687-2017 and GOST R 55135-2012, respectively; the tensile strength was determined pursuant to GOST R 11262-2017. The rheological study of the binder demonstrated that it had a low initial viscosity (1.4 Pa·s); the binder was low-active at room temperature and could be processed for about 5 h. The tensile test results of the binder specimens showed that they had a fairly good strength after 4-h curing at 60 °C (69.4 MPa) being not inferior to other formulations of the same class. Additional thermal treatment at 100 °C slightly decreased the strength (down to 58.8 MPa). The glass transition temperature increased from 85 °C to 90 °C with increasing time and residence temperature (from 60 °C to 100 °C), respectively. The degree of polymerization of the binder specimens, as measured by DSC, was 93-95 % and the glass transition temperature was 80 °C, which is consistent with the TMA data. Thus, the recommended curing regime (2 h at 23 °C + 4 h at 60 °C) provides an optimum combination of physicochemical and thermomechanical properties of the binder with Ethal-23X hardener, which is as good as a cold-cure binder.

Index terms: epoxy binders, amine hardener Ethal-23X, Ethal-45M, TMA, DSC, strength, tension, glass transition temperature, curing, degree of polymerization

REFERENCES

1. Epoxy materials Epithal [Electronic resource] <http://www.epital.ru/hardeneres/e23x.html>.
2. Samoilenko, V.V. A study of rheological and physicochemical properties of binders based on curing agents L-19, Isophorondiamine and Jeffamine D-230 / V.V. Samoilenko, V.V. Firsov, A.N. Blaznov, Z.G. Sakoshev // South-Siberian Scientific Bulletin. – 2020. – № 2 (30). С. 113-117. (rus)
3. GOST R 32618.2-2014. Plastics. Thermomechanical analysis (TMA). Part 2. Determination of thermal expansion linear coefficient and glass transition temperature. – М.: Standartinform, 2014. – 12 p. (rus)
4. Chudnov I.V. Features of the study of hybrid polymeric binders by differential scanning calorimetry / I.V. Chudnov, E.Sh. Akhmetova, G.V. Malysheva // Materialovedeniye. – 2013. – No. 5. – p. 22-25. (rus)
5. ISO 11357-2:1999. Plastics. Differential scanning calorimetry (DSC). Part 5. Determination of characteristic temperature and time from reaction curves; determination of reaction enthalpy and degree of conversion. (rus)
6. GOST R 57687-2017 Plastics. Epoxy resins. Determination of curing degree of epoxy resins by differential scanning calorimetry. – М.: Standartinform, 2017. – 12 p. (rus)
7. GOST R 55135-2012 (ISO 11357-2:1999). Plastics. Differential scanning calorimetry (DSC). Part 2. Determination of glass transition temperature. – М.: Standartinform, 2014. – 8 p. (rus)
8. Atyasova E.V. A study of heat resistance of composites with different curing degree / E.V. Atyasova, A.N. Blaznov, I.K. Shundrina, V.V. Samoilenko, V.V. Firsov, S.S. Grebnev, I.A. Rodionov // Polzunovskiy Vestnik. – 2016. – No. 4. – V.1 – p. 229-235. (rus)
9. Blaznov A.N. Thermomechanical characterization of BFRP and GFRP with different degree of conversion / A.N. Blaznov, E.V. Atyasova, I.K. Shundrina, V.V. Samoilenko, V.V. Firsov, A.S. Zubkov // Polymer Testing. – 2017. – V. 60. – P. 49-57.
10. Blaznov A.N. A study of curing process of a binder based on epoxy resin and Ethal-45 curing agent / A.N. Blaznov, N.V. Bychin, M.E. Zhurkovsky // Technologies and Equipment of Chemical, Biotechnological and Food Industries: Proceedings of XII All-Russian Scientific-Practical Conference for Students, Postgraduates and Young Scientists with international participation (22–24 May 2019, Biysk) / AltSTU, BTI. – Biysk: AltSTU Press, 2019. – P. 300-303. (rus)
11. GOST R 25276-82. Polymers. A method for the determination of viscosity by rotational viscometer while determining shear rate. – М.: Izdatelstvo Standartov, 1982. (rus)
12. GOST R 11262-2017 (ISO 527-2:2012). Plastics. A tensile test method. – М.: Standartinform, 2018. – 20 p. (rus)
13. Blaznov, A.N. A study of physicochemical behavior of a binder based on Ethal-45M curing agent / A.N. Blaznov, M.E. Zhurkovsky, V.V. Firsov, V.V. Samoilenko, N.V. Bychin, E.V. Atyasova // South-Siberian Scientific Bulletin. – 2019. – No.3(27). – p. 100-107. (rus)

Blaznov Aleksey Nikolayevich – Dr. (Engin.), Assoc. Prof., Chief of the Laboratory of Materials Science and Mineral Raw Materials, IPCET SB RAS, tel.: (3854)305885, e-mail: blaznov74@mail.ru.

Samoilenko Vyacheslav Vladimirovich – Cand. Sci. (Engin.), Senior Research Scientist at the Laboratory of Materials Science and Mineral Raw Materials, IPCET SB RAS, tel.: (3854)305906, e-mail: labmineral@mail.ru

Zhurkovsky Maksim Evgenievich – postgraduate, Junior Research Scientist at the Laboratory of Materials Science and Mineral Raw Materials, IPCET SB RAS, tel.: (3854)305906, e-mail: labmineral@mail.ru

Firsov Vyacheslav Viktorovich – Lead Engineer at the Laboratory of Materials Science and Mineral Raw Materials, IPCET SB RAS, tel.: (3854)305906, e-mail: labmineral@mail.ru

Bychin Nikolay Valeryevich – Senior Research Scientist at the Laboratory of Materials Science and Mineral Raw Materials, IPCET SB RAS, tel.: (3854)305906, e-mail: labmineral@mail.ru

Atyasova Evgenia Vladimirovna – Cand. Sci. (Engin.), Lead Engineer at the Laboratory of Materials Science and Mineral Raw Materials, IPCET SB RAS, tel.: (3854)305906, e-mail: zhenecka0112@mail.ru.

Sakoshev Zakhar Germanovich – Engineer at the Laboratory of Materials Science and Mineral Raw Materials, IPCET SB RAS, tel.: (3854)305906, e-mail: fakl_00@mail.ru

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУШКИ БАЗАЛЬТОВОЛОКНИСТЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ ПЛИТ

В.В. Фирсов, А.С. Кротов, А.Н. Блазнов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, г. Бийск

Проведены исследования процесса сушки базальтоволокнистых теплоизоляционных плит из супертонкого штапельного волокна, с измерением температуры внутри образца и изменением массы в процессе сушки. Предложен метод анализа параметров сушки волокнистых теплоизоляционных материалов с реверсивным изменением потока теплоносителя. Сущность метода заключается в математической обработке экспериментальных данных кинетических кривых изменения температуры. Создана математическая модель для описания процесса сушки волокнистых материалов на основе критериев подобия массо-теплопереноса, определены параметры модели. Показаны различия между кинетическими кривыми сушки однонаправленного процесса и реверсивного. Предложен метод разделения кинетики реверсивной сушки на подмножества с построением индивидуальных математических моделей. Адекватность моделей доказана с помощью критерия Фишера.

Ключевые слова: математическое моделирование, сушка, теплоизоляционные материалы, супертонкое базальтовое волокно, массо-теплоперенос, критерии подобия, кинетика сушки

ВВЕДЕНИЕ

К строительству современных зданий и сооружений предъявляются очень жесткие требования в плане экологичности и негорючести применяемых материалов, особенно – теплоизоляционных. Среди широкого многообразия применяемых теплоизоляционных материалов наиболее негорючими и экологически чистыми являются волокнистые материалы из натурального природного камня – базальта (температура плавления 1450 °С), а именно, базальтовая вата и изделия из нее базальтоволокнистые теплоизоляционные плиты разной плотности, скорлупы и др [1].

Технологическая цепочка производства таких изделий состоит из нескольких процессов: подготовка сырья, плавка, вытяжка в штапельные волокна (получение ваты), добавление водного раствора связующего, формование теплоизоляционных плит и иных изделий различной степени жесткости, сушка формованных изделий, обрезка и упаковка.

Пропитка водным раствором связующего необходима для формирования жесткого каркаса теплоизоляционных изделий, однако, требуется последующее удаление избыточной влаги.

Следует отметить, что сушка базальтоволокнистых теплоизоляционных изделий является одним из самых энергозатратных технологических процессов.

Наиболее распространенный способ сушки производится методом продува горячим воздухом сквозь непрерывно движущийся сетчатый

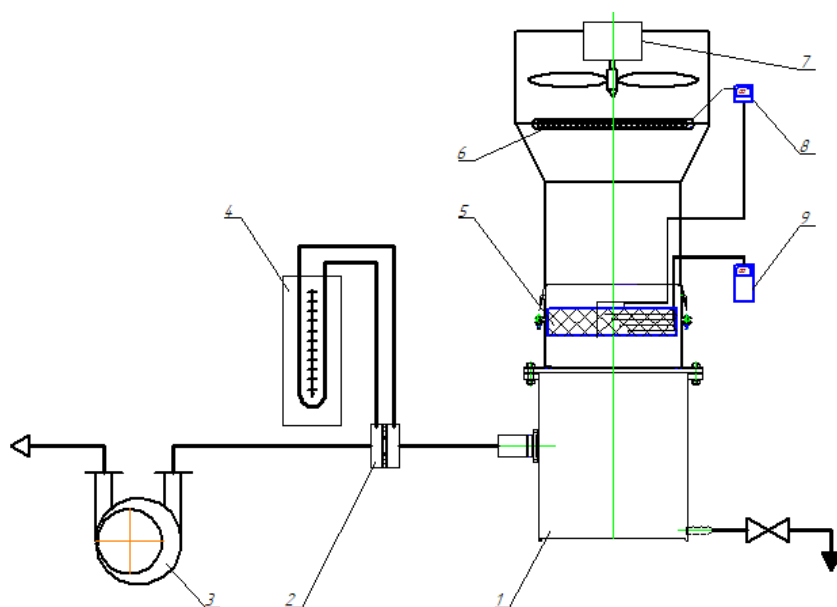
транспортёр. Для этого существуют различные сушильные камеры конвейерного типа [2].

Целью данной работы является: исследование процесса сушки базальтоволокнистых плит с дальнейшим математическим описанием этого процесса для последующей его оптимизации.

ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ И ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для детального изучения процесса сушки базальтоволокнистых теплоизоляционных плит была создана лабораторная установка (рисунок 1). Ранее описанная установка [3], для более детального исследования процесса сушки была модернизирована в части подключения цифрового многоканального термометра и цифрового ТРМ контроллера управления нагревателем.

Принцип действия установки заключается в том, что кассета с образцом минераловатной плиты со вложенными внутрь датчиками температур, проливается строго необходимым количеством связующего, затем устанавливается на вакуум-фильтр. Включается калорифер, после достижения его температуры 100 °С включается вакуумный насос. Начинается процесс сушки. По прошествии заданного промежутка времени внутри образца регистрируется изменение температуры послойно. Формование образцов теплоизоляционных плит производится из нескольких слоев базальтовой ваты методом их послойной выкладки. Образец формуется в жесткой кассете с перфорированными днищами.



1 – вакуум-фильтр; 2 – устройство сужающее; 3 – вакуум-насос; 4 – дифференциальный манометр; 5 – кассета с образцом; 6 – нагреватель; 7 – вентилятор нагнетающий; 8 – цифровой многоканальный термометр; 9 – ТРМ контроллер управления нагревателем цифровой

Рис. 1. Лабораторная установка по исследованию процесса сушки базальтоволоконных теплоизоляционных плит

Выкладка датчиков температур производится строго по схеме (рисунок 2).

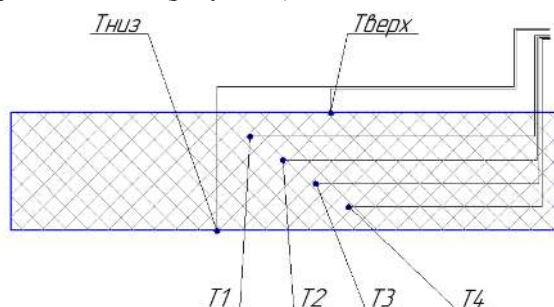


Рис. 2. Схема размещения температурных датчиков при формировании образца теплоизоляционной плиты

Датчики температур распределяются по толщине образца (5 см), равноудалено друг от друга с таким же отступом от крайних плоскостей образца. При этом, в плане они размещены по центру образца и разнесены друг от друга на расстояние 2 см, чтобы не затенять показания друг друга, не влиять на поток воздуха и не оказывать сопротивление потоку, чтобы не влиять на показания рядом стоящего последующего датчика температуры.

Исследование процесса сушки образцов плит включает в себя эксперименты без переворота кассеты, а также с переворотом через определенные интервалы времени по 5 минут.

В начале исследования кассета с образцом теплоизоляционной плиты, снаряженная датчиками температуры и пропитанная строго определенным количеством связующего (увлажненная до 100%-й

влажности), устанавливается на вакуум-фильтр. Замечается какая сторона кассеты установлена вверх – к нагревателю. Сверху кассеты устанавливается нагреватель воздуха с вентилятором (калорифер). Калорифер управляется цифровым прибором ТРМ, настроенным на температуру 100 °С.

Включается нагреватель. После достижения температуры 100 °С на верхней стенке кассеты (первый датчик температуры по ходу движения сушильного агента) включается отсос воздуха из вакуум-фильтра.

Настраивается строго определенная скорость прососа воздуха, соответствующая перепаду высот дифференциального манометра, подключенного к сужающему устройству.

Показания дифференциального манометра должны соответствовать 20 см водного столба (параметр ΔP), который характеризует скорость, по результатам дополнительных исследований зависимости скорости прососа воздуха от плотности плиты [4]. По ранее полученным данным [5], время сушки образца с начальной влажностью 100% составляет 60 минут.

По прошествии каждого из отрезков времени производится регистрация показаний датчиков температур внутри кассеты с образцом и контрольное взвешивание кассеты. Все контролируемые параметры регистрируются в журнале испытаний.

В таблице 1 приведены данные по изменению массы и температуры образца в процессе сушки в четырех точках (согласно схеме размещения датчиков температур (рис. 2).

Табл. 1. Исходные данные исследования процесса сушки без переворотов образца

Время t, мин.	T1, °C	T2, °C	T3, °C	T4, °C	Вес, кг	Вес образца, кг
0	20,9	21,2	21,0	20,5	2,000	0,44
5	35,7	21,1	20,7	20,7	2,000	0,44
10	36,1	28,2	28,2	26,1	1,992	0,43
15	36,1	28,2	28,2	27,9	1,962	0,40
20	82,1	29,3	28,2	27,9	1,910	0,35
25	83,1	29,3	28,2	27,9	1,875	0,32
30	85,0	29,3	29,0	27,9	1,845	0,29
35	86,4	27,8	28,1	28,5	1,818	0,26
40	83,5	77,3	75,3	27,0	1,800	0,24
45	83,8	82,9	81,0	28,7	1,780	0,22
50	83,8	82,9	81,1	31,9	1,780	0,22
55	83,8	83,8	83,1	73,1	1,780	0,22
60	81,7	79,9	81,0	78,1	1,780	0,22

В другом эксперименте делали перевороты образца для реверсирования потока теплоносителя каждые 5 минут. По окончании взвешивания кассета с образцом переворачивается на 180° и снова устанавливается на вакуум-фильтр другой стороной к калориферу. Таким образом, изменяется направление движения сушильного агента относительно сторон образца для достижения максимальной эффективности сушки. Включается калорифер. Начинается 2-й период сушки (5 минут). Далее измерения повторяются для всех последующих периодов сушки.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУШКИ

Процесс сушки, согласно работе [6], описывается системой дифференциальных уравнений в одномерном приближении с постоянными коэффициентами:

$$\begin{aligned} \frac{dC}{dt} &= k_{11} \frac{d^2C}{dx^2} + k_{12} \frac{d^2T}{dx^2}; \\ \frac{dT}{dt} &= k_{21} \frac{d^2C}{dx^2} + k_{22} \frac{d^2T}{dx^2}, \end{aligned} \quad (1)$$

где C – концентрация влаги, T – температура образца (°C), t – время (мин.), x – координата, направленная поперек плиты, по ходу движения теплоносителя (см), $k_{11} = a_m$ – коэффициент диффузии (см²/мин.), $k_{22} = a_q$ – коэффициент диффузии тепла (см²/мин.), $k_{12} = \varepsilon a_m c_m / c_q$, $k_{21} = a_m \delta / c_m$ – перекрестные коэффициенты процесса сушки, $\delta = a_m^T / a_m$ – относительный коэффициент термодиффузии влаги, c_q – приведенная удельная теплоемкость материала, c_m – изотермическая массоемкость, r – удельная теплота фазового перехода, ε – критерий фазового превращения.

Критерии подобия массо-теплопереноса:

1. Числа Фурье для тепла: $Fo_q = a_q t / R^2$ и для массы: $Fo_m = a_m t / R^2$, где R^2 – характерный размер образца.

2. Диффузионный критерий влаготеплопереноса: $Lu = a_m / a_q$.

3. Критерий Коссовича: $Ko = r \Delta C / c_q \Delta T$ – зависимость между количествами теплоты, затраченной на испарение жидкости $r \Delta C$ и на нагревание влажного тела $c_q \Delta T$.

4. Критерий Поснова: $P_n = \delta \Delta T / \Delta C$ – равный отношению термовлагодиффузности к влагодиффузности.

5. Числа Кирпичева: $Ki_q = q(t) R / \lambda \Delta T$, $Ki_m = j(t) R / \lambda_m \Delta C$. $q(t)$ – поток тепла, λ – коэффициент теплопроводности, $j(t)$ – поток массы вещества, λ_m – коэффициент проводимости массы.

Система уравнений тепло- и влаготеплопереноса в безразмерных переменных:

$$\frac{\partial u_i}{\partial Fo_i} = \sum_{j=1,2} K_{ij}^* \left(\frac{\partial^2 u_j}{\partial X^2} \right) + I_i^*, \quad (i, j = 1, 2) \quad (2)$$

где u_i – безразмерный потенциал переноса, K_{ij}^* – безразмерный критерий, характеризующий перенос i -й компоненты (тепло, масса) под действием силы со стороны j -й компоненты (тепло, масса);

I_i^* – безразмерный источник переноса i -й компоненты (тепло, масса);

Fo_i – число Фурье;

$X = x / R$ – безразмерная координата.

Для процесса сушки безразмерные параметры имеют вид:

$$u_1 = \frac{T - T_0}{T_0}, u_2 = \frac{C_0 - C}{C_0}, I_1 = I_2 = 0, \quad K_{11}^* = 1 + \varepsilon Ko Pn Lu, \quad K_{12}^* = -\varepsilon Ko Lu, \quad (3)$$

$$K_{21}^* = -Pn Lu, \quad K_{22}^* = Lu,$$

Начальные условия задачи (2):

$$u_1(t=0) = T_0, \quad u_2(t=0) = C_0 \quad (4)$$

Граничные условия задачи (2):

$$\frac{\partial u_1(1, Fo)}{\partial X} + Ki_q(Fo) - (1 - \varepsilon) Lu Ko Ki_m(Fo) = 0 \quad (5)$$

$$-\frac{\partial u_2(1, Fo)}{\partial X} + Pn \frac{\partial u_1(1, Fo)}{\partial X} + Ki_m(Fo) = 0 \quad (6)$$

$$\frac{\partial u_1(0, Fo)}{\partial X} = \frac{\partial u_2(0, Fo)}{\partial X} = 0 \quad (7)$$

Общее решение уравнения (2) при условиях (3–7):

$$u_1(X, Fo) = \sum_{i=1,2} \sum_{j=1,2} B_{ij}^q Q_{ij}, \quad (8)$$

$$u_2(X, Fo) = \sum_{i=1,2} \sum_{j=1,2} B_{ij}^m Q_{ij}, \quad (9)$$

где

$$B_{li}^q = (-1)^i \frac{1 - v_i^2}{v_1^2 - v_2^2}, \quad B_{li}^m = (-1)^i \frac{Pn}{v_1^2 - v_2^2}, \quad (10)$$

$$B_{2i}^q = (-1)^i \frac{(v_i^2 - 1 + \varepsilon)KoLu}{v_1^2 - v_2^2},$$

$$B_{2i}^m = (-1)^i \frac{Lu(1/Lu - v_i^2) - (1 - \varepsilon)KoPnLu}{v_1^2 - v_2^2}, \quad (11)$$

$$Q_{ij} = \int_0^{Fo} Ki_j(Fo^*)dFo^* +$$

$$+ 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cos(\pi n X) \exp(-(\pi n)^2 v_i^2 Lu Fo) \int_0^{Fo} Ki_j(Fo^*) \cdot \exp((\pi n)^2 v_i^2 Lu Fo^*) dFo^* \quad (12)$$

$$v_i^2 = \frac{1}{2} \left[\left(1 + \varepsilon KoPn + \frac{1}{Lu} \right) + (-1)^i \sqrt{\left(1 + \varepsilon KoPn + \frac{1}{Lu} \right)^2 - \frac{4}{Lu}} \right] \quad (13)$$

По предложенной модели были обработаны экспериментальные данные, приведенные в таблице 1.

Введем обозначение изменение температуры:

$$dT_i(t) = (T_i(t) - T_i(t_0)), \quad i=1..4, \quad (14)$$

где $T_i(t)$ - температура в i -й точке в момент времени t ; t_0 - начальный момент времени.

И относительное изменение массы:

$$dm(t) = \frac{(m(t) - m(t_0))}{m(t_0)} 100\%, \quad (15)$$

где $m(t)$ - масса образца в момент времени t .

Относительные изменения температуры и массы образцов приведены в таблице 2.

Табл. 2. Относительные изменения (14, 15)

t, мин.	dT1, °C	dT2, °C	dT3, °C	dT4, °C	dm, %
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	14,80	-0,10	-0,30	0,20	0,00
10	15,20	7,00	7,20	5,60	-1,82
15	15,20	7,00	7,20	7,40	-8,64
20	61,20	8,10	7,20	7,40	-20,45
25	62,20	8,10	7,20	7,40	-28,41
30	64,10	8,10	8,00	7,40	-35,23
35	65,50	6,60	7,10	8,00	-41,36
40	62,60	56,10	54,30	6,50	-45,45
45	62,90	61,70	60,00	8,20	-50,00
50	62,90	61,70	60,10	11,40	-50,00
55	62,90	62,60	62,10	52,60	-50,00
60	60,80	58,70	60,00	57,60	-50,00

Граничные условия (5–7) можно представить в виде:

$$dm\left(\begin{smallmatrix} x=0 \\ x=R \end{smallmatrix}\right) = -M_{\infty} \quad (16)$$

$$T_i(x=0) = T_0, \quad -\lambda \frac{\partial T_i}{\partial x}(x=R) = S, \quad i=1..4, \quad (17)$$

где R - характерный размер образца:

$$\frac{1}{R^2} = \frac{1}{L^2} + \frac{1}{W^2} + \frac{1}{H^2},$$

L, W, H - длина, ширина, толщина образца, S - тепловой поток с одной стороны образца.

Согласно [7] делаем эквивалентную замену задачи переноса (2) с ненулевыми граничными условиями (16, 17) на две задачи с нулевыми граничными условиями и внутренними источниками, изменяющимися в течение времени (рисунок 3):

$$\frac{\partial u_i}{\partial Fo_i} = K_i^* \left(\frac{\partial^2 u_i}{\partial X^2} \right) + I_i^*(Fo_i), \quad (i=1,2) \quad (18)$$

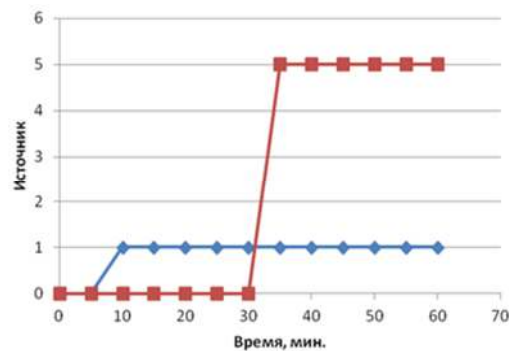


Рис. 3 Схема изменения внутреннего источника I_i^*

Тогда решением системы уравнений (18) для относительного изменения массы (15) и температуры (14) в 4-х точках будет:

$$dy(t) = \frac{A_{y1}}{1 + \exp(-B_{y1}(t - t_{y1}))} + \frac{A_{y2}}{1 + \exp(-B_{y2}(t - t_{y2}))}, \quad (19)$$

где y - отклик $\{T1, T2, T3, T4, m\}$, t - время, мин., A_{y1} (%) - предельное изменение отклика на первом этапе изменения (для температуры выход на плато мокрого термометра [8]), B_{y1} (1/мин.) - скорость наклона на первой стадии процесса сушки, t_{y1} (мин.) - время максимального изменения отклика на первой стадии процесса сушки, A_{y2} , B_{y2} , t_{y2} (мин.) - аналогичные параметры на второй стадии процесса сушки. В таблице 3 приведены параметры модели (19), в таблице 4 - решение модели.

Табл. 3. Параметры модели (19)

Параметры	T1	T2	T3	T4	m
Ay1	15,200	7,580	7,340	7,973	-25,599
By1	4,004	2,238	4,093	0,811	0,365
ty1	4,098	8,887	9,036	8,969	17,220
Ay2	47,787	53,594	51,960	47,127	-25,501
By2	12,435	6,691	13,555	10,000	0,208
ty2	19,739	39,663	37,169	52,499	32,230
Невязка	13,129	10,826	35,102	27,727	5,033
Ошибка	1,370	1,244	2,239	1,990	0,848
R ²	0,998	0,999	0,996	0,993	0,999

Табл. 4. Решение модели (19)

t, мин.	mdT1, °C	mdT2, °C	mdT3, °C	mdT4, °C	mdm, %
0	0,000	0,000	0,000	0,006	-0,079
5	14,800	0,001	0,000	0,307	-0,381
10	15,200	7,000	7,201	5,563	-1,963
15	15,200	7,580	7,340	7,914	-8,572
20	61,200	7,580	7,340	7,972	-20,640
25	62,987	7,580	7,340	7,973	-28,817
30	62,987	7,580	7,340	7,973	-35,203
35	62,987	7,580	7,340	7,973	-41,887
40	62,987	56,101	59,300	7,973	-46,870
45	62,987	61,175	59,300	7,973	-49,428
50	62,987	61,175	59,300	7,973	-50,483
55	62,987	61,175	59,300	55,100	-50,879
60	62,987	61,175	59,300	55,100	-51,021

На рисунке 4 представлены экспериментальные и расчетные по модели (19) данные.

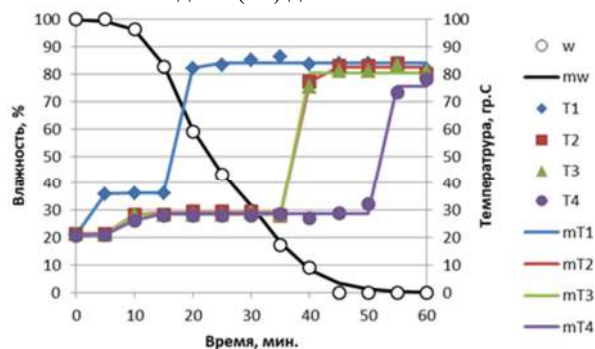


Рис. 4. Кинетика процесса сушки образца без реверсирования потока теплоносителя. Точки - эксперимент, кривые - модель (19)

Влажность (рис. 4) определялась по выражению:

$$w(t) = \left(1 - \frac{dm(t)}{A_{m1} + A_{m2}} \right) 100 \%,$$

где $dm(t)$ – решение модели (19) для массы в момент времени t ; $A_{m1} = -25,599$, $A_{m2} = -25,501$ – коэффициенты модели (19) для массы (табл.3).

$T_i(t) = T_i(t=0) + dT_i(t)$, $i=1, 2, 3, 4$ – температура (°C), где $T_i(t=0)$ – температура в начальный момент времени, $dT_i(t)$ – решение модели (19) для температуры в i -ой точке в момент времени t .

Анализируя рисунок 4, можно отметить, что процесс сушки базальтоволоконистых плит описывается двумя стадиями: вначале температура выходит на плато мокрого термометра, затем скачкообразно переходит на плато сухого термометра, где идет процесс сушки до окончательно удаления влаги.

Проверка адекватности модели проводилась по критерию Фишера.

Расчетное значение критерия Фишера [9]

$$F = \frac{R^2}{1-R^2} \frac{n-m-1}{m}, \quad (20)$$

где $R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$ – коэффициент

детерминированности: y_i – значение отклика; $\hat{y}_i$ – значение модели (19); $\bar{y}$ – среднее значение отклика; $n = 13$ – количество точек; $m = 6$ – количество параметров модели (19).

Для проверки адекватности модели (19) расчетное значение критерия Фишера (20) сравним с табличным значением распределения Фишера

$$F_a = F.OBP(a=0,95, m=6, n-m-1=6) = 4,28.$$

Все расчетные значения критерия Фишера (табл. 5) больше табличного $F > F_a$, следовательно, модель (19) адекватно описывает экспериментальные данные на уровне значимости $a = 0,95$.

Табл. 5. Проверка адекватности модели (19) по критерию Фишера (20)

	T1	T2	T3	T4	m
R^2	0,998	0,999	0,996	0,993	0,999
F	572,39	855,99	256,67	148,84	1893,57
$F > F_a$	тест пройден	тест пройден	тест пройден	тест пройден	тест пройден
F_a	4,28	4,28	4,28	4,28	4,28
a	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95
$n-m-1$	6	6	6	6	6
m	6	6	6	6	6
n	13	13	13	13	13

МОДЕЛЬ ТЕПЛОПЕРЕНОСА С РЕВЕРСИРОВАНИЕМ ПОТОКА ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

В таблице 6 приведены экспериментальные данные и их обработка для сушки образца с реверсивным изменением потока теплоносителя.

По данным таблицы 6, на рисунке 5 приведен график изменения параметров процессов сушки.

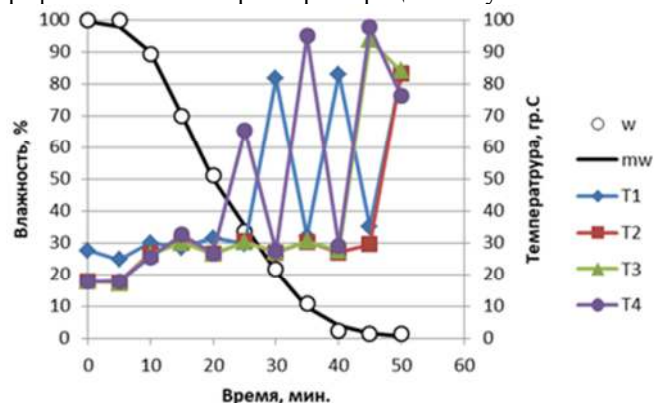


Рис. 5. Кинетика процесса сушки образца с реверсированием потока теплоносителя

На рисунке 5 точки - экспериментальные данные,

$$w(t) = \left(1 - \frac{dm(t)}{A_{y1} + A_{y2}} \right) 100 - \text{влажность, \% [10], где}$$

$dm(t)$ – решение модели (19) для массы в момент времени t ;

$A_{y1} = -22,123$, $A_{y2} = -26,728$ – коэффициенты модели (19) для массы (табл. 7).

Табл. 6. Кинетика изменения температуры образца с реверсированием потока теплоносителя

№ п/п	t, мин.	T1	T2	T3	T4	Вес, кг	Вес образца, кг	dm	mdm
0	0	27,6	17,7	17,8	17,7	2	0,44	0,00	-0,24
1	5	24,7	17,5	17,2	17,8	2	0,44	0,00	-1,09
2	10	29,9	26,6	26,4	25,5	1,977	0,42	-5,23	-4,85
3	15	28,5	30,3	29,9	32,6	1,935	0,38	-14,77	-14,68
4	20	31,5	26,5	26,6	26,7	1,895	0,34	-23,86	-24,41
5	25	29,7	30,4	30,1	65,2	1,857	0,30	-32,50	-31,64
6	30	81,6	26,9	27,3	27,5	1,832	0,27	-38,18	-38,69
7	35	32,1	30,2	30,4	94,9	1,808	0,25	-43,64	-44,05
8	40	83	27	27,6	29,1	1,79	0,23	-47,73	-46,90
9	45	35,1	29,5	93,7	97,7	1,788	0,23	-48,18	-48,12
10	50	82,6	83,2	84,1	76,4	1,788	0,23	-48,18	-48,59

Примечание. dm – относительное изменение массы (15), mdm – модель (19) для dm с параметрами (табл. 7)

Табл. 7. Параметры модели (19) для массы образца с реверсированием потока теплоносителя

Наименование	Значение	Наименование	Значение
Ay1	-22,132	Невязка	3,703
By1	0,357	Ошибка	1,361
ty1	14,131	R ²	0,999
Ay2	-26,728	–	–
By2	0,204	–	–
ty2	27,555	–	–

Наблюдая за кинетикой изменения температуры (рис.5), заменим систему уравнений (2-7) на систему независимых уравнений (18) с внутренними источниками.

Разделим множество измерений на два подмножества по времени: нечетные и четные номера замеров в таблице 6, и применим преобразование (14).

Полученные данные приведены в таблице 8.

Тогда можно применить к каждому подмножеству следующую модель:

$$dT_{ij}(t_j) = A_{0ij} + \frac{A_{ij}}{1 + \exp(-K_{ij}(t_j - t_{0ij}))},$$

$$i = 1..4; j = 1,2 \quad (21)$$

Параметры модели (21) и ее решение приведены в таблицах 9 и 10, соответственно. На рисунках 6 и 7 показана кинетика сушки отдельно для каждого подмножества.

Табл. 8. Изменение температур (14) (°C) образца с реверсированием потока теплоносителя

t1, мин.	dT11	dT21	dT31	dT41	t2, мин.	dT12	dT22	dT32	dT42
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	-2,9	-0,2	-0,6	0,1	10	2,3	8,9	8,6	7,8
15	0,9	12,6	12,1	14,9	20	3,9	8,8	8,8	9
25	2,1	12,7	12,3	47,5	30	54	9,2	9,5	9,8
35	4,5	12,5	12,6	77,2	40	55,4	9,3	9,8	11,4
45	7,5	11,8	75,9	80	50	55	65,5	66,3	58,7

Табл. 9. Параметры модели (21)

Ряд 1	dT11	dT21	dT31	dT41	Ряд 2	dT12	dT22	dT32	dT42
A01i	–	8,232	5,948	-1,367	A02i	1,136	7,226	7,341	7,601
A1i	88,052	51,832	69,954	83,932	A2i	53,655	104,13	58,968	51,112
K1i	0,009	3,930	1,633	0,192	K2i	1,626	1,053	15,230	2,857
t1	25,690	50,274	36,379	22,940	t2	21,788	49,775	41,102	46,058
Невязк	8,702	208,85	156,45	11,256	Невязк	3,686	65,684	68,312	79,040
R ²	0,978	0,960	0,993	0,997	R ²	0,999	1,000	1,000	0,996

Табл. 10. Решение модели (21) (°C)

t1, мин.	mdT11	mdT21	mdT31	mdT41	t2, мин.	mdT12	mdT22	mdT32	mdT42
0,000	-2,014	8,232	5,948	-0,364	0,000	1,136	7,226	7,341	7,601
5,000	-1,053	8,232	5,948	1,209	10,000	1,136	7,226	7,341	7,601
15,000	0,880	8,232	5,948	13,598	20,000	3,916	7,226	7,341	7,601
25,000	2,822	8,232	5,948	48,811	30,000	54,791	7,226	7,341	7,601
35,000	4,764	8,232	12,600	75,061	40,000	54,791	7,229	7,341	7,601
45,000	6,698	8,232	75,902	81,379	50,000	54,791	65,428	66,309	58,712

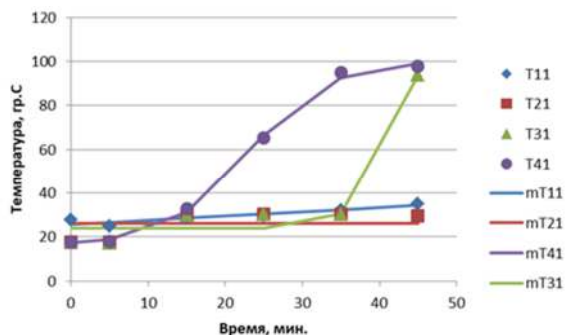


Рис. 6. Кинетика нечетного (Ряд 1) подмножества изменения температуры

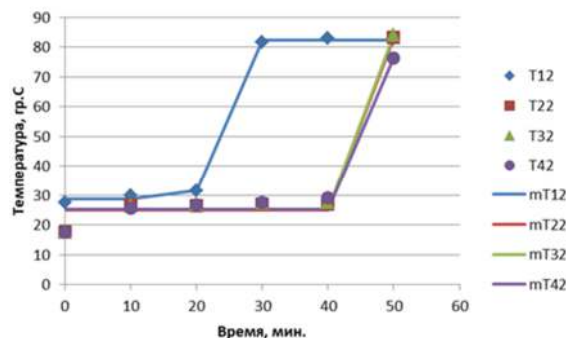


Рис. 7. Кинетика четного (Ряд 2) подмножества изменения температуры

Пояснения к рисункам 6, 7. Температура определялась по формуле:

$$T_{ik}(t) = T_i(t=0) + dT_{ik}(t), \quad i = 1, 2, 3, 4, \quad k = 1, 2,$$

где $T_i(t=0)$ – температура в начальный момент времени, $dT_{ik}(t)$ – решение модели (19) для

температуры в i -ой точке, в k -ом подмножестве в момент времени t .

В таблице 11 приведены расчетные значения критерия Фишера для проверки предложенной модели на адекватность.

Табл. 11. Проверка адекватности модели (21) по критерию Фишера

n	6		dT11	dT21	dT31	dT41	dT12	dT22	dT32	dT42
m	43	R^2	0,978	0,960	0,993	0,997	0,999	1,000	1,000	0,996
n-m-1	1	F	11,236	6,000	33,298	75,210	471,629	3786,926	674,579	70,779
F α	α	–	–	–	–	–	–	–	–	–
0,13	0,95	Тест	да	да	да	да	да	да	да	да
0,22	0,9	Тест	да	да	да	да	да	да	да	да

По данным таблицы 11 следует, что все расчетные значения критерия Фишера больше табличного, следовательно модель (21) адекватно описывает экспериментальные данные для сушки образца с реверсивным изменением потока теплоносителя

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Процесс сушки базальтоволокнистых плит описывается двухстадийным процессом, сначала температура выходит на плато мокрого термометра, а затем идет процесс сушки до окончательного удаления влаги и выравнивания температуры.

2. Предложена математическая модель описания процесса сушки для простого (безреверсивного) движения потока теплоносителя, определены

параметры модели и показана ее адекватность с помощью критерия Фишера.

3. Предложена математическая модель описания процесса сушки с реверсивным движением потока теплоносителя с помощью разделения измерений температуры на подмножества, определены параметры модели и показана ее адекватность с помощью критерия Фишера.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Китайцев В.А. Технология теплоизоляционных материалов. – М.: Стройиздат, 1970. – 382 с.
2. Джигирис Д.Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий / Д.Д. Джигирис, М.Ф. Махова. – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 412 с.
3. Самойленко В.В., Фирсов В.В., Исследование процесса сушки полужестких базальтоволокнистых плит // Сб. докл. X Всерос. науч.-практ. конф. «Техника и технология теплоизоляционных материалов из минерального сырья», г.

Белокуриха, 26-28 мая 2010 г, Бийск: БТИ АлтГТУ, 2010. – С. 46-49.

4. Татаринцева О.С., Фирсов В.В., Самойленко В.В. Технологическая линия переработки горных пород в теплоизоляционные плиты // Строительные материалы. - 2005. - № 3. - С. 93-95.

5. Самойленко В.В., Фирсов В.В., Татаринцева О.С. Исследование процесса сушки базальтоволоконистых теплоизоляционных плит // Ползуновский вестник. - 2013. - № 3. - С. 275-278.

6. Лыков А.В. Теория сушки. 2-е изд. М.: Энергия, 1968. 471 с.

7. Пехович А.И., Жидких В.М. Расчеты теплового режима твердых тел. 2-е изд. – Л.: Энергия, 1976, 350 с.

8. Фролов В.Ф. Моделирование сушки дисперсных материалов. Л.: Химия, 1987, 208 с.

9. Кобзарь А. И. Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. - 816 с.

10. Муштаев В.И., Ульянов В.М. Сушка дисперсных материалов. – М.: Химия, 1988. 352 с.

Фирсов Вячеслав Викторович – ведущий инженер лаборатории материаловедения минерального сырья, ИПХЭТ СО РАН, тел. (3854)305906, e-mail: ferzis@mail.ru

Кротов Анатолий Сергеевич – к.ф.-м.н., ведущий инженер лаборатории материаловедения минерального сырья, ИПХЭТ СО РАН, e-mail: askrotov@list.ru

Блазнов Алексей Николаевич – д.т.н., доцент, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией материаловедения минерального сырья, ИПХЭТ СО РАН, тел. (3854)305882, e-mail: blaznov74@mail.ru.

MATHEMATICAL MODELING OF DRYING PROCESS OF BASALT-FIBER HEAT-INSULATING SLABS

V.V. Firsov, A.S. Krotov, A.N. Blaznov

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk

Abstract—Here we examined the drying process of basalt fiber-reinforced heat-insulating slabs made of superfine staple fiber by measuring the temperature inside the specimen and the weight loss during the drying. An analytical method is suggested for the drying parameters of fibrous heat-insulating materials with reverse variation of the heat-carrier flux. The method relies on mathematical treatment of experimental data from kinetic curves of temperature variation. A mathematical model based on similarity criteria of heat-transfer was built to describe the drying process of fibrous materials, and the model parameters were determined. The differences between the kinetic curves of the single-directional and reverse drying processes. A method is suggested to divide the reverse drying kinetics into subsets to build individual mathematical models. The adequacy of the models was validated by the F-test.

Index terms: *mathematical modeling, drying, heat-insulating materials, superfine basalt fiber, heat-transfer, similarity criteria, drying kinetics*

REFERENCES

1. Kitaytsev V.A. Technology of heat-insulating materials. – M.: Stroyizdat, 1970. – 382 p. (rus)
2. Dzhigiriz D.D. Production fundamentals of basalt fibers and products / D.D. Dzhigiriz, M.F. Makhova. – M.: Teploenergetik, 2002. – 412 p. (rus)
3. Samoilenko V.V., Firsov V.V., A study of the drying process of semi-rigid basalt-fiber slabs // Proceedings of the X All-Russian Scientific-Practical Conference 'Engineering and Technology of Heat-Insulating Materials from Mineral Resources', Belokurikha, 26-28 May 2010, Biysk: BTI AltSTU, 2010. – P. 46-49. (rus)
4. Tatarintseva O.S., Firsov V.V., Samoilenko V.V. A technological line of processing rocks into heat-insulating slabs // Stroitelnyye Materialy. - 2005. – No.3. - p. 93-95. (rus)
5. Samoilenko V.V., Firsov V.V., Tatarintseva O.S. A study of the drying process of basalt-fiber heat-insulating slabs // Polzunovskiy Vestnik. - 2013. – No. 3. - p. 275-278. (rus)
6. Lykov A.V. Drying Theory. 2-nd Edition. M.: Energiya, 1968. 471 p. (rus)
7. Pekhov A.I., Zhidkikh V.M. Calculations of Thermal Regime of Solid Bodies. 2-nd Edition. L.: Energiya, 1976, 350 p. (rus)
8. Frolov V.F. Drying modeling of dispersed materials. L.: Khimiya, 1987, 208 p. (rus)
9. Kobzar A. I. Applied Mathematical Statistics. For Engineers and Researchers. - M.: Fizmatlit, 2006. - 816 p. (rus)
10. Mushtaev V.I., Ulyanov V.M. Drying of Dispersed Materials. – M.: Khimiya, 1988. 352 p. (rus)

Firsov Vyacheslav Viktorovich – Lead Engineer at the Laboratory of Materials Science and Mineral Raw Materials, IPCET SB RAS, tel.: (3854)305906, e-mail: labmineral@mail.ru

Krotov Anatoly Sergeyevich – Cand.Sci. (Phys.-Maths), Lead Engineer at the Laboratory of Materials Science and Mineral Raw Materials, IPCET SB RAS, e-mail: askrotov@list.ru

Blaznov Aleksey Nikolayevich – Dr. (Engin.), Assoc. Prof., Senior Research Scientist, Chief of the the Laboratory of Materials Science and Mineral Raw Materials, IPCET SB RAS, tel.: (3854)305885, e-mail: blaznov74@mail.ru.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РИСКА ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ТРАВМАТИЗМА НА ПРИМЕРЕ ПРЕДПРИЯТИЯ ТЯЖЕЛОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ

Е.А. Фролова

Восточно-Сибирский филиал АО «Калужский завод «Ремпутьмаш», г.Слюдянка

Производственный травматизм на сегодняшний день занимает особое место в производственном цикле любого предприятия. Это связано прежде всего с надежностью, стабильностью предприятия. Ежегодно в бюджет включают расходы на мероприятия, связанные: с улучшением рабочих мест, повышением квалификации сотрудников, охраной труда, обновлением оборудования и инвентаря. Прогноз рисков производственного травматизма даст предприятию возможность более рационального использования бюджета. Направление денежных средств на те мероприятия, которые в первую очередь необходимы для снижения рисков наступления несчастного случая.

В данной научной статье будет сделан прогноз рисков наступления производственного травматизма на предприятии тяжелого машиностроения с целью минимизации расходов в будущих периодах. Для этого будут сделан анализ методов прогнозирования, в данном исследовании будут применены многослойные нейронные сети программного продукта Statistica. Методом подбора и обучения выбраны пять лучших. Результатом исследования будет прогноз на ближайшие 12 месяцев, а также его анализ. Для анализа будут использованы статистические данные о количестве пострадавших от наездов подвижного состава в филиалах и хозяйствах ОАО «РЖД» за период 2005 — 2015г.г.

Ключевые слова: производственный травматизм, методы прогнозирования, нейронные сети, временные ряды, экспоненцирование, алгоритмы обучения, прогноз, анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Большой объем статистических данных дает возможность применять различные методы. В работе [1] авторы используют теорию информационных цепей для исследования и оценки показателей производственного травматизма и производственно-обусловленной заболеваемости в электроэнергетическом комплексе Российской Федерации, а в работе [2] автор разработала комплекс эмпирических математических моделей оценки влияния причин несчастных случаев на риски травмирования работников хозяйства пути.

В данном исследовании используем многослойные нейронные. Прогнозирование производственного травматизма является перспективной темой научного исследования.

ВЫБОР МЕТОДА ПРОГНОЗИРОВАНИЯ

В прогнозировании различных показателей применяется два подхода: интуитивный, который работает с суждениями, и формализованный, использующий математические модели. Последние делятся на модели предметной области и модели временных рядов. В нашем случае используем модели временных рядов.

Для прогнозирования производственного травматизма различными авторами применялись две категории моделей:

- статистические (регрессия, авторегрессия, экспоненциальное сглаживание и т.д.);

- структурные (нейронные сети, цепи Маркова, классификационные деревья и т.д.

Например, в работе [3] проведен анализ статистических данных по заболеваемости сотрудников и построен прогноз с использованием нейронных сетей.

Нейронные сети позволяют решать нелинейные задачи. Так же они способны моделировать линейные зависимости в случае большого числа переменных. [4-8].

В данной работе используем многослойные нейронные сети [9], реализованные в программном продукте STATISTICA 13.3.

ПОДГОТОВКА ВХОДНОЙ ИНФОРМАЦИИ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ

Нейронные сети, реализованные в программном продукте STATISTICA используют несколько типов анализа, в нашем случае мы применим регрессию временного ряда. Построение прогноза в STATISTICA DataMiner основано на анализе факторов [10] и связей между ними [11, 12]. В табл. 1 показаны случаи производственного травматизма на Восточно-Сибирском филиала АО «Калужский завод «Ремпутьмаш» за последние 8 лет.

Табл.1. Входные данные для прогноза

№ значения	Период травматизма	Количество случаев травматизма	Стаж работ пострадавшего
1	январь.2012	0	
2	февраль.2012	0	
3	март.2012	0	
4	апрель.2012	0	
5	май.2012	1	30
6	июнь.2012	0	
...	...		
17	март.2013	0	
18	апрель.2013	1	1
19	май.2013	0	
...	...		
48	декабрь.2015	0	
49	январь.2016	1	4
50	февраль.2016	0	
...	...	0	
78	июнь.2018	0	
79	июль.2018	1	40
80	август.2018	0	
81	сентябрь.2018	0	
82	октябрь.2018	1	11
83	ноябрь.2018	0	
84	декабрь.2018	0	
...	...		
96	декабрь.2019	0	

Хорошо видно, что из 96 записей только 5 имеют данные для прогноза, оставшиеся 91 нулевые. Программа STATISTIKA не может обрабатывать нулевые значения временного ряда. Для этого попробуем им дать ненулевые значения [13-16].

Рассматриваемый временной ряд характеризуется статичностью, с пятью минимальными всплесками (случаи производственного травматизма).

Для преобразования нулевых значений проведём экспоненцирование. В нашем случае значение случаев производственного травматизма за месяц рассчитаем по формуле:

$$f(x) = e^x, \quad (1)$$

где x – порядковый номер месяца. Те периоды, где наблюдается присутствие случая производственного травматизма, рассчитаем по следующей формуле:

$$f(x) = e^{x+w}, \quad (2)$$

где w – количество несчастных случаев за данный период. По формуле (2) рассчитаем также данные по стажу.

ПОСТРОЕНИЕ ПРОГНОЗА ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ТРАВМАТИЗМА

Методом подбора и обучения было найдено пять нейронных сетей с максимальной производительностью обучения и контрольной производительностью. В табл. 2 приведены характеристики каждой полученной сети.

Все сети — это многослойный персептрон MLP – нейронные сети прямого распространения сигнала. Отличаются друг от друга лишь количеством скрытых слоев.

Все сети используют алгоритм обучения Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно (BFGS) – итерационный метод численной оптимизации, предназначенный для нахождения локального максимума/минимума нелинейного функционала без ограничений. Алгоритм BFGS является одним из наиболее широко применяемых квазиньютоновских методов [17].

Табл.2. Построенные многослойные нейронные сети

Номер сети	1	2	3	4	5
Архитектура сети	MLP 1-3-1	MLP 1-3-1	MLP 1-7-1	MLP 1-8-1	MLP 1-7-1
Производительность обучения	0,999998	0,999998	0,999998	0,999998	0,999998
Контрольная производительность	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
Тестовая производительность					
Ошибка обучения	3,042036E+70	3,042036E+70	3,042036E+70	3,042103E+70	3,042036E+70
Контрольная ошибка	2,073377E+68	2,073008E+68	2,073364E+68	2,026513E+68	2,064725E+68
Тестовая ошибка					
Алгоритм обучения	BFGS 16	BFGS 10	BFGS 9	BFGS 9	BFGS 8
Функция ошибки	SOS	SOS	SOS	SOS	SOS
Функция активных скрытых нейронов	Identity	Identity	Identity	Identity	Identity
Функция активных выходных нейронов	Identity	Identity	Identity	Identity	Identity

Проведём анализ производительности полученных сетей и выберем одну, которая максимально точно улавливает связи нашего временного ряда.

Построим гистограмму распределения остатков по каждой сети. Гистограмма визуально покажет нам величину и характер разброса данных. Все пять сетей

распределяют остатки в пределах нормальности, и все дают одинаковый результат (рис. 1).

Как видно из рис. 1 второй интервал включает только одно минимальное значение $-2E36$ (точнее, включены все значения меньше или равные минимальному). Если бы во временном ряду было два и более значения $-2E36$, то в первый интервал попало бы соответствующее количество чисел (два или более).

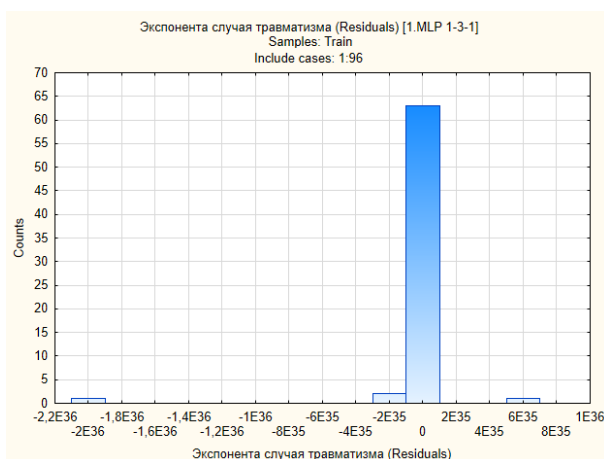


Рис. 1. Гистограмма распределения остатков MLP 1-3-1

Одиннадцатый интервал включает значения $-2E35$.

Двенадцатый интервал включает значения равные или близкие 0. В этот интервал попали практически все значения временного ряда.

Пятнадцатый интервал включает значения $6E35$.

Теперь построим диаграмму рассеяния целевых и выходных данных (рис. 2).

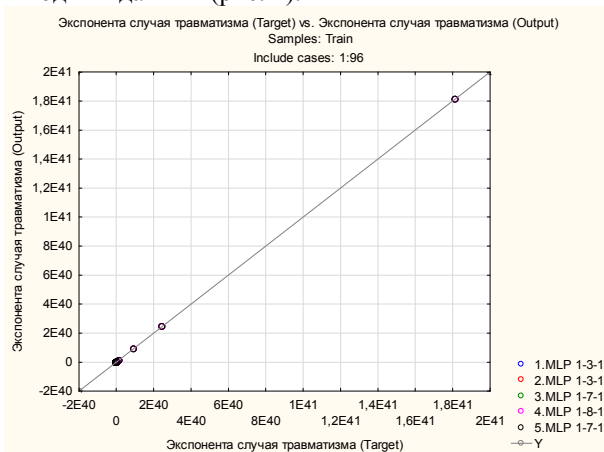


Рис. 2. Диаграмма рассеяния

На данном графике изображено 5-ть сетей. Отчетливо видно пять точек — случаи

производственного травматизма, построенных сетью №5. Причина в том, что все сети построили случаи производственного травматизма идентично, по этой причине все они легли одна на другую, а последняя перекрыла все предыдущие. Следовательно, все построенные сети, достаточно хорошего качества.

Теперь построим прогноз на 12 месяцев.

На графике, изображенном на рис. 3 показан прогноз.

На графике временного ряда, описанного пятью сетями видно только график, построенный сетью №5, причина — сети построили идентичные графики временных рядов. Следовательно, все пять сетей идентично описывают предполагаемый прогноз.

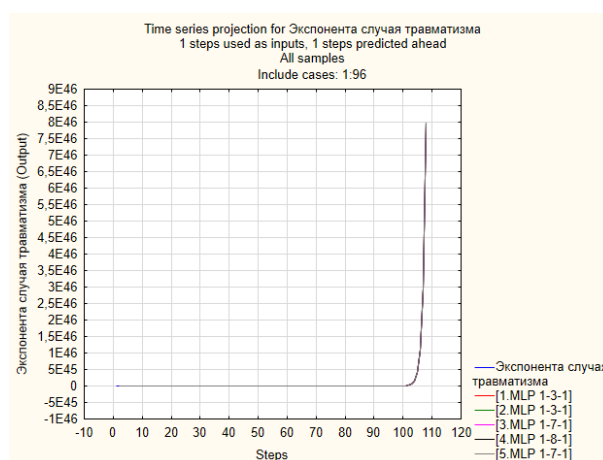


Рис. 3. График прогноза на 12 месяцев

Теперь интерпретируем график в числовые данные по 5-ти сетям. Преобразуем экспоненциальные числа, используя формулу (2). В результате преобразование получили число e — экспоненту. Следовательно, на ближайшие 12 месяцев случая производственного травматизма не прогнозируется.

АНАЛИЗ ПРОГНОЗА

Точность полученного прогноза рисков производственного травматизма можно считать хорошей, т.к. на 30.06.2020 года случаев травматизма на предприятии не было.

Для анализа производительности нейронной сети построим прогноз по данным пострадавших от наездов подвижного состава в филиалах и хозяйствах ОАО «РЖД» за период 2005 — 2015 г.г. (табл. 3) [18]. Нулевые значения отсутствуют.

Табл.3. Количество пострадавших от наездов подвижного состава в филиалах и хозяйствах ОАО «РЖД» за период 2005 – 2015гг.

Хозяйства	Периоды										
	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
ЦД	15	14	11	6	6	4	11	11	4	3	4

Перед началом прогнозирования произведем преобразование данных, используем формулу (2).

Теперь построим нейронные сети. Сеть №19 имеет максимальную производительность по отношению к остальным сетям.

Построим диаграмму рассеяния целевых и выходных данных (рис. 4). На данном графике изображено 5-ть нейронных сетей, каждая из которых достаточно далеко отклоняется от графика целевых значений, за исключением сети №19, которая имеет архитектуру RBF 1-4-1, а так же производительность обучения и контрольную производительность гораздо выше остальных сетей. Все пять точек этой сети максимально приближены к графику производственного травматизма.

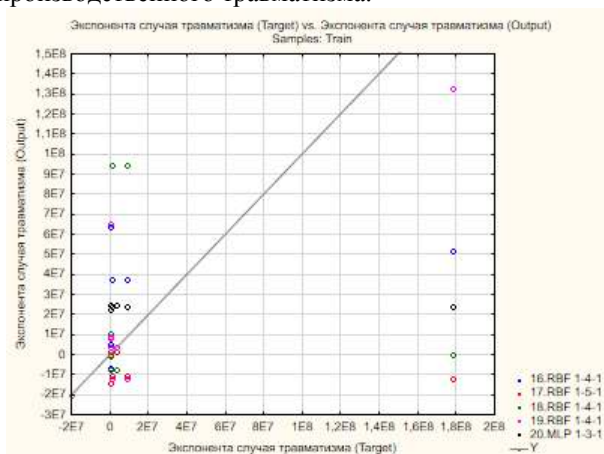


Рис. 4. Диаграмма рассеяния

Построим график временного ряда (рис. 5). На графике временного ряда, описанного 5-ю сетями видно, как описывает каждая сеть график травматизма, однако только сеть №19 максимально приближена к графику травматизма из всех.

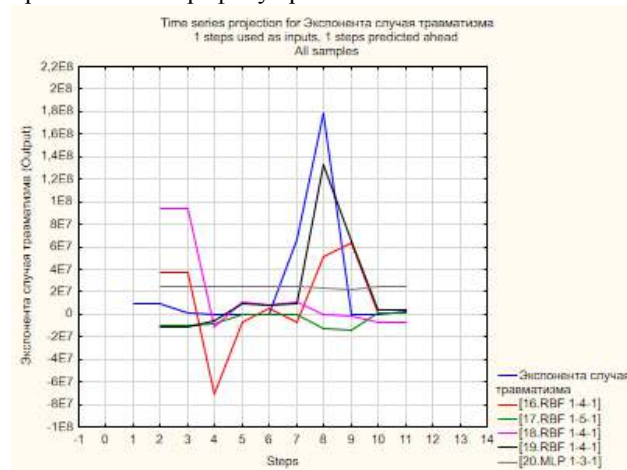


Рис. 5 График временного ряда

Переведем графические данные в цифровые (табл. 4).

Прогноз на 2015г. дали только четыре сети. Сеть №3, с архитектурой RBF 1-4-1 дала ошибку, а сеть №4, с архитектурой RBF 1-4-1 дала точный прогноз риска наступления производственного травматизма – 4 случая.

Табл. 4. Прогнозные данные на 2015г.

Номер сети	Архитектура сети	Фактические данные 2015г.	Прогноз на 2015г.	Преобразованные данные прогноза на 2015г.
1	RBF 1-4-1	4	1822411	3
2	RBF 1-5-1	4	1845280	3
3	RBF 1-4-1	4	-7241050	Ошибка
4	RBF 1-4-1	4	3444199	4
5	MLP 1-3-1	4	24525289	6

Основной задачей в прогнозе будет подготовка входных данных, их преобразование. Нейронные сети достаточно мощный инструмент для построения подобных прогнозов на данный момент.

Прогноз стажа от предполагаемого несчастного случая получить не удалось. Причины, связанные с этим очевидны. Однако не следует прекращать дальнейшее исследование в данной области. Нейронные сети совершенствуются, и связь между стажем работы и случаем производственного травматизма возможно будут установлены в более новых программных продуктах не только Statistica, но и подобных ему.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Производительность нейронных сетей напрямую зависит от входных данных исследования. Количество, качество и другие характеристики достаточно сильно влияют на качество выходного результата. Достаточно много литературы по нейронным сетям, но мало исследований, в которых для анализа, а в данном случае прогнозирования используются нейронные сети. Несмотря на это они достаточно популярны. В построении прогноза производственного травматизма построенные сети очень хорошо показали свои качества, построив прогноз на ближайшие 12 месяцев.

Однако прогнозирование стажа работы от случая травматизма не дало результатов. Преобразование

данных по принципу, используемому в прогнозе травматизма не получило отклика нейронных сетей.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1.Зайнишев, А.В., Круглов, Г.А., Аверьянов, Ю.И., Кирпичникова, И.М., Бухтояров, В.Ф.Прогнозирование состояния производственного травматизма в электроэнергетическом комплексе Российской Федерации на основе анализа динамических свойств математической модели производственного коллектива / А.В. Зайнишев, Г.А. Круглов, Ю.И. Аверьянов, И.М. Кирпичникова, В.Ф. Бухтояров // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Энергетика. – 2018. - №3. – 75.
- 2.Дементьева Ю.В. «Совершенствование методов анализа и прогнозирования производственного травматизма в хозяйстве пути»: дис. ... кан.тех.н: 05.26.01/ Дементьева Ю.В. – М, 2018. – 183 с.
- 3.Головинова, В.Ю. «Анализ состояния здоровья и нейросетевое прогнозирование заболеваемости сотрудников Федеральной противопожарной службы МЧС России»: дис. ... кан.мед.н: 05.26.02/ Головинова ВероникаЮрьевна.-С-П., 2010.-159 с.
4. Любимова, Т.В., Горелова А.В. Решение задачи прогнозирования с помощью нейронных сетей / Т.В. Любимова, А.В. Горелова // Инновационная наука. – 2015. - №4. – 39–43.
- 5.Брюханнова, В.О., Цуканова Н.И. Ансамбли нейронных сетей при прогнозировании объемов продаж в торговой сети / В.О. Брюханнова, Н.И. Цуканова // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. – 2018. - №66. С. 90-98.
- 6.Yangping Z., Bingquan Z., Dongxin W. Application of genetic algorithms to fault diagnosis in nuclear power plants /Reliability Engineering System Safety. – 2000. - №67. –P. 153-160.
- 7.Eric B. Bartlett,Robert E. Uhrig Nuclear power plant status diagnostics using an artificial neural network / Nucl. Technol. – 2014. - №97. – P. 272-281.
- 8.M. Marseguerra, E. Zio Fault diagnosis via neural networks: the Boltzmann machine /Nucl. Sci. Eng. – 2014. - №117. P. 194-200.
- 9.Хайкин Саймон Нейронные сети / Саймон Хайкин. – М. : Издательский дом Вильямс», 2016. – С. 1104.
10. Федеральный закон «О специальной оценке условий труда» от 28.12.2013 N 426-ФЗ (последняя редакция)[Электронный ресурс]

// Веб-узел Официального сайта компании «КонсультантПлюс»– 2020. – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_156555 (дата обращения 05.02.2020).

- 11.Дементьева, Ю.В. Влияние стажа работы на производственный травматизм / Ю.В. Дементьева // Мир транспорта. – 2015. - № 1. – С. 198-204.
- 12.Фролова, Е.А. Прогнозирование факторов, влияющих на производственный травматизм / Е.А. Фролова // Южно-Сибирский научный вестник. – 2020. – № 2. – С. 52-56.
- 13.Everette S. Gardner Jr. Exponential smoothing // Texas: University of Houston, 2005. 78 p.
- 14.Rob J Hyndman Forecasting based on state space models for exponential smoothing. URL: https://www.researchgate.net/publication/238095435_Forecasting_based_on_state_space_models_for_exponential_smoothing (дата обращения 05.02.2020).
- 15.Rob J Hyndman and Muhammad Akram Some nonlinear exponential smoothing models are unstable // Australia: Monash University, 2006. 9 p.
- 16.Rob J Hyndman, Anne B Koehler, J Keith Ord, Ralph D Snyder Prediction intervals for exponential smoothing using two new classes of state space models // Australia: Journal of Forecasting, 2006. 17-37 p.
- 17.Алгоритм Бройдена — Флетчера — Гольдфарба — Шанно. – URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BB%D0%B3%D0%BE%D1%80%D0%B8%D1%82%D0%BC_%D0%91%D1%80%D0%BE%D0%B9%D0%B4%D0%B5%D0%BD%D0%B0_%E2%80%94%D0%A4%D0%BB%D0%B5%D1%82%D1%87%D0%B5%D1%80%D0%B0_%E2%80%94%D0%93%D0%BE%D0%BB%D1%8C%D0%B4%D1%84%D0%B0%D1%80%D0%B1%D0%B0_%E2%80%94%D0%A8%D0%B0%D0%BD%D0%BD%D0%BE (дата обращения: 21.05.2020).
- 18.Анализ состояния условий и охраны труда в ОАО «РЖД» за 2015год. Таблица №17 «Количество пострадавших от наездов подвижного состава в филиалах и хозяйствах ОАО «РЖД» за период 2005 — 2015г.г.».
- Фролова Евгения Александровна – аспирант, Байкальский государственный университет, тел. (950)1268940, e-mail: sledmy@mail.ru.

FORECASTING OF INDUSTRIAL INJURY RISKS ON THE EXAMPLE OF A HEAVY ENGINEERING ENTERPRISE

E.A. Frolova

East Siberian branch of JSC Kaluga Plant Remputmash, Svydyanka

Industrial injuries nowadays occupy a special place in the production cycle of any enterprise. It is connected first of all with reliability, stability of the enterprise. Annually, the budget includes the cost of activities related to: improving jobs, staff development, health, safety, renewal of equipment and inventory. Forecast of industrial injuries risks will give the enterprise an opportunity for more rational use of the budget. Direction of money resources to those measures which are necessary first of all for reduction of risks of occurrence of an accident.

In given scientific article the forecast of risks of industrial traumatism occurrence at the enterprise of heavy mechanical engineering with the purpose of minimization of expenses in the future periods will be made. For this purpose the analysis of methods of forecasting will be made, in the given research multilayered neural networks of software product Statistica will be applied. The five best ones have been selected as a method of selection and training. The result of the study will be a forecast for the next 12 months as well as its analysis. The analysis will be based on statistical data on the number of victims of rolling stock raids in the branches and farms of JSCo RZD for the period 2005-2015.

Index terms: industrial injuries, forecasting methods, neural networks, time series, exponentiation, training algorithms, forecast, analysis.

REFERENCES

1. Zainichiv, A. V., Kruglov, G. A., Averyanov, Y. I., Kirpichnikova I. M., Bukhtoyarov V. F. Prediction of occupational injuries in the electric power complex of the Russian Federation on the basis of the analysis of the dynamic properties of the mathematical model of the production team / A.V. Zainichi, A. G. Kruglov, Yu. I. Averyanov, I. M. Kirpichnikova, V. A. Bukhtoyarov // Bulletin of the South Ural state University. Series: Energy. – 2018. - №3. – 75.
2. Dementieva Yu. V., "Improving methods of analysis and forecasting of occupational accidents in the farming way," Diss. ... Kan.those.n: 05.26.01/ Dementieva Yu. V. – M., 2018. – 183 S.
3. Golovinova, V. J. "Analysis of health status and neural network prediction of morbidity in employees of the Federal fire service of EMERCOM of Russia" Diss. ... Kan.med.n: 05.26.02/ Golovinova Veronika Yu.-S-P., 2010.-159 P.
4. Lyubimova, T. V., Gorelov A. V. the solution of the problem prediction using neural networks / T. V. Lyubimov, A. V. Gorelov // Innovative science. – 2015. - №4. – P. 39-43.
5. Bryukhanova, V. A., Tsukanov N. I. Ensembles of neural networks in forecasting of sales volumes in the trading network / V. O. Brjuhanova, N. I. Tsukanova // Bulletin of Ryazan state Radiotechnical University. – 2018. - No. 66. P. 90-98.
6. Z. Yangping, Z. Bingquan, W. Dongxin Application of genetic algorithms to fault diagnosis in nuclear power plants /Reliability Engineering System Safety. – 2000. - No. 67. –P. 153-160.
7. Eric B. Bartlett, Robert E. Uhrig Nuclear power plant status diagnostics using an artificial neural network / Nucl. Technol. – 2014. - No. 97. – P. 272-281.
8. M. Marseguerra, E. Zio Fault diagnosis via neural networks: the Boltzmann machine /Nucl. Sci. Eng. – 2014. - No. 117. P. 194-200.
9. Simon Haykin Neural networks / Simon Haykin. – M. : Publishing house Williams", 2016. S. 1104.
10. Federal law "On special assessment of labor conditions" dated 28.12.2013 No. 426-FZ (as last revised)[Electronic resource] // Web site of the Official site of company "ConsultantPlus"– 2020. – Mode of access: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_156555.
11. Dementieva, Y. V. Effect of work experience on occupational injuries / Dementieva Y. V. // World of transport. – 2015. - No. 1. – P. 198-204.
12. Frolova, E. A. the Prediction of factors affecting occupational injuries / E. A. Frolova // South-Siberian scientific Bulletin. – 2020. – No. 2. – P. 52-56.
13. Everette S. Gardner Jr. Exponential smoothing // Texas: University of Houston, 2005. 78 p.
14. Rob J Hyndman Forecasting based on state space models for exponential smoothing. URL: https://www.researchgate.net/publication/238095435_Forecasting_based_on_state_space_models_for_exponential_smoothing (accessed 05.02.2020).
15. Rob J Hyndman and Muhammad Akram Some nonlinear exponential smoothing models are unstable // Australia: Monash University, 2006.9 p.
16. Rob J Hyndman, Anne B Koehler, J Keith Ord, Ralph D Snyder Prediction intervals for exponential smoothing using two new classes of state space models // Australia: Journal of Forecasting, 2006. 17-37 p.
17. The algorithm of Broyden - Fletcher - Goldfarb - Shanno. - URL: https://en.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BB%D0%B3%D0%BE%D1%80%D0%B8%D1%82%D0%BC_%D0%91%D1%80%D0%BE%D0%B9%D0%B4%D0%B5%D0%BD%D0%B0_%E2%80%94%D0%A4%D0%BB%D0%B5%D1%82%D1%87%D0%B5%D1%80%D0%B0_%E2%80%94%D0%93%D0%BE%D0%BB%D1%8C%D0%B4%D1%84%D0%B0%D1%80%D0%B1%D0%B0_%E2%80%94%D0%A8%D0%B0%D0%BD%D0%BD%D0%BE (accessed date: 05.21.2020).
18. Analysis of the conditions and labor protection at JSC Russian Railways for 2015. Table No. 17 "The number of victims of rolling stock collisions at branches and farms of JSC Russian Railways for the period 2005 - 2015"

Evgenia Frolova - Postgraduate Student, Baikal State University, tel. (950) 1268940, e-mail: sledmy@mail.ru.

ТЕПЛООБМЕН И МАГНИТНАЯ ГИДРОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОЙ ЖИДКОСТИ В СФЕРИЧЕСКОМ СЛОЕ ПРИ ОТВОДЕ ТЕПЛА СНИЗУ

С.В. Соловьев

Тихоокеанский государственный университет, г. Хабаровск

Представлены результаты численного моделирования нестационарного теплообмена электропроводной жидкости в сферическом слое с учетом диссипации джоулевой теплоты и внутренних источников тепла при отводе тепла от внутренней сферы.

Ключевые слова: математическое моделирование, нестационарный теплообмен, магнитная гидродинамика, внутренние источники тепла, диссипация джоулевой теплоты, сферический слой.

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа является продолжением исследований стационарного и нестационарного теплообмена и магнитной гидродинамики электропроводной жидкости при течении ее в сферическом слое [1-13], когда вектор силы тяжести направлен по радиусу к центру или от центра сферического слоя, а на поверхностях сферического слоя граничные условия для температуры задавались как первого рода, так и смешанного типа (например, второго рода на внутренней поверхности слоя и первого – на внешней). В работах [2, 9, 11] рассматривался теплообмен и магнитная гидродинамика электропроводной жидкости в сферическом слое при смешанных граничных условиях для температуры. В работе [2] рассматривался стационарный процесс теплообмена и магнитной гидродинамики при отводе тепла от внутренней поверхности слоя и постоянной температуре на его внешней поверхности. Учитывались внутренние источники (стоки) тепла в жидкости и диссипация джоулевой теплоты ($Gr = 10^2$; $d/D = 1/2,5$; $Pr = 1$; $Re = 10$; $Re_m = 1$; $S/Re_m = 10^{-5}$; $Q_v = \pm 1$). В работе [9] представлены нестационарные результаты расчетов ($S=10^{-5}$; $Pr=1$; $Re=Pe=10$; $Re_m=1$; $S/Re_m=10^{-5}$; $Ho=2$; $Gr=10^3, 10^4, 10^5, 10^6$; $d/D = 1/1,5$) при подводе тепла к внутренней поверхности слоя и постоянной температуре на внешней поверхности. Диссипация джоулевой теплоты и внутренние источники (стоки) тепла не учитывались. В работе [11] приведены нестационарные результаты с внутренними источниками (стоками) тепла и диссипацией джоулевой теплоты ($d/D = 1/2,8$; $Gr = 10^4$; $Re = Pe = Re_m = 10^2$; $Pr = 1$; $S = 10^4$; $Q_v = \pm 10$; $Ho = 10$) при подводе тепла к внутренней поверхности слоя и постоянной температуре на его внешней поверхности.

В настоящей работе исследуется нестационарный теплообмен и магнитная гидродинамика электропроводной жидкости, находящейся в сферическом концентрическом слое, при отводе тепла от внутренней поверхности сферического слоя. Учитывается диссипация джоулевой теплоты, выделяющаяся при течении электропроводной жидкости, и равномерно распределенные в жидкости внутренние объемные (положительные) источники тепла. Жидкость находится в сильном магнитном поле (число Гартманна $G = 10^3$). Вектор ускорения силы тяжести направлен по радиусу к центру сферического слоя.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Математическая постановка задачи в переменных вихрь ω , функция тока ψ , температура ϑ , магнитная индукция B в сферической системе координат с учетом симметрии по долготе имеет вид [9]:

$$\begin{aligned} \frac{1}{Ho} \frac{\partial \omega}{\partial \tau} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta} \frac{\partial \omega}{\partial r} - \frac{\partial \psi}{\partial r} \frac{\partial \omega}{\partial \theta} - \frac{\omega}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} + \right. \\ \left. + \omega \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = \frac{1}{Re} \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \omega}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \omega}{\partial \theta^2} + \right. \\ \left. + \frac{\operatorname{ctg} \theta}{r^2} \frac{\partial \omega}{\partial \theta} - \frac{\omega}{r^2 \sin^2 \theta} \right) - \frac{Gr}{Re^2} \frac{1}{r} \frac{\partial \vartheta}{\partial \theta} + \\ + \frac{S}{Re_m} \left(B_r \frac{\partial^2 B_\theta}{\partial r^2} + 2 \frac{B_r}{r} \frac{\partial B_\theta}{\partial r} + \frac{\partial B_r}{\partial r} \frac{\partial B_\theta}{\partial r} + \frac{B_\theta}{r} \frac{\partial B_r}{\partial r} - \right. \\ \left. - \frac{B_r}{r} \frac{\partial^2 B_r}{\partial r \partial \theta} - \frac{1}{r} \frac{\partial B_r}{\partial r} \frac{\partial B_r}{\partial \theta} + \frac{B_\theta}{r} \frac{\partial^2 B_\theta}{\partial r \partial \theta} + \frac{1}{r} \frac{\partial B_\theta}{\partial r} \frac{\partial B_\theta}{\partial \theta} + \right. \\ \left. \frac{2B_\theta}{r^2} \frac{\partial B_\theta}{\partial \theta} - \frac{B_\theta}{r^2} \frac{\partial^2 B_r}{\partial \theta^2} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial B_r}{\partial \theta} \frac{\partial B_\theta}{\partial \theta} \right), \end{aligned} \quad (1)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} - \frac{\operatorname{ctg} \theta}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} = -\omega r \sin \theta, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{Ho} \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \tau} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta} \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial r} - \frac{\partial \psi}{\partial r} \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{Pe} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial r^2} + \right. \\ & \left. + \frac{2}{r} \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial \theta^2} + \frac{ctg \theta}{r^2} \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \theta} + Q_v \right) - \\ & - \frac{J}{Pe} \left(\frac{\partial B_\theta}{\partial r} + \frac{1}{r} B_\theta - \frac{1}{r} \frac{\partial B_r}{\partial \theta} \right)^2 = 0, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{Ho} \frac{\partial B_r}{\partial \tau} = & \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[\frac{B_\theta}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial B_\theta}{\partial \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} + B_r \frac{\partial^2 \psi}{\partial r \partial \theta} + \right. \\ & \left. + \frac{\partial B_r}{\partial \theta} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right] + \frac{1}{Re_m} \left(\frac{\partial^2 B_r}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial B_r}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 B_r}{\partial \theta^2} + \right. \\ & \left. + \frac{ctg\theta}{r^2} \frac{\partial B_r}{\partial \theta} - \frac{2B_r}{r^2} - \frac{2B_\theta ctg\theta}{r^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial B_\theta}{\partial \theta} \right), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{Ho} \frac{\partial B_\theta}{\partial \tau} = & \frac{1}{r \sin \theta} (-B_r \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} - \frac{\partial B_r}{\partial r} \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{B_\theta}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r \partial \theta} + \\ & + \frac{B_\theta}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} - \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \frac{\partial B_\theta}{\partial r}) + \frac{1}{Re_m} \left[\frac{\partial^2 B_\theta}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial B_\theta}{\partial r} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 B_\theta}{\partial \theta^2} + \frac{ctg\theta}{r^2} \frac{\partial B_\theta}{\partial \theta} - \frac{B_\theta}{r^2 \sin^2 \theta} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial B_r}{\partial \theta} \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

Для температуры на внутренней поверхности слоя Γ_1 ($r = 1$) задавалось граничное условие второго рода (отвод тепла), а на внешней Γ_2 ($r = r_2$) первого рода:

$$-\frac{\partial g}{\partial r}\bigg|_{r_1} = -1; g\big|_{r_2} = 0. \text{ На оси симметрии ставилось}$$

условие: $\frac{\partial g}{\partial \theta} \Big|_{\theta=0} = 0$. Граничные условия для

функции тока, вихря и магнитной индукции имели следующий вид [1]:

$$\psi|_{\Gamma_{1,2}} = \psi|_{\theta=0,\pi} = \omega|_{\theta=0,\pi} = 0; \quad \left. \frac{\partial B_r}{\partial \theta} \right|_{\theta=0,\pi} = \left. \frac{\partial B_\theta}{\partial \theta} \right|_{\theta=0,\pi} = 0;$$

$$B_r|_{\Gamma_1} = B_r|_{\Gamma_2} = 0; \quad B_\theta|_{\Gamma_1} = -0,01 \sin \theta; \quad B_\theta|_{\Gamma_2} = 0,01 \sin \theta.$$

Граничные условия для вихря на границах слоя предполагают линейное изменение его по нормали. Локальные и осредненные числа Нуссельта на поверхности внутренней и наружной сферы рассчитывались по формулам:

$$Nu_1 = - \left. \frac{\partial \vartheta}{\partial r} \right|_{F_1}, \quad Nu_2 = - r_2 \left. \frac{\partial \vartheta}{\partial r} \right|_{F_2}.$$

$$\overline{Nu_1} = -\frac{1}{2} \int_0^\pi \left[\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial r} \right]_{r_1} \sin \theta d\theta, \quad \overline{Nu_2} = -\frac{r_2}{2} \int_0^\pi \left[\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial r} \right]_{r_2} \sin \theta d\theta.$$

Обозначения температуры, числа Грасгофа и
внутреннего объемного источника тепла для
смешанных температурных граничных условий

ИМЕЮТ ВИД: $\vartheta = (T - T_2) \lambda / (q R_1)$; $Gr = \frac{g \beta q R_1^4}{\nu^2 \lambda}$; $Q_v = q_v R_1 / q$.

Остальные обозначения величин, используемых при записи системы уравнений (1-5), приведены в работе [9].

Численное решение задачи осуществлялось методом конечных элементов. По времени применялась неявная разностная схема с шагом по времени $\Delta\tau = 0,1$. В начальный момент времени значения расчетных функций приняты равными нулю.

Расчеты проводились при следующих значениях безразмерных чисел подобия: $d/D = 1/2, 8$; $Gr = -10^4$ ($q = -1$); $Re = Pe = Re_m = 10^2$; $Pr = 1$; $S = 10^4$; $Q_v = -1$ ($q_v = 1$; $\lambda = 0.1$); $Ho = 10$.

На рис. 1 приведены результаты расчетов для моментов времени: 1 – $\tau = 2$; 2 – $\tau = 3$; 3 – $\tau = 5$.

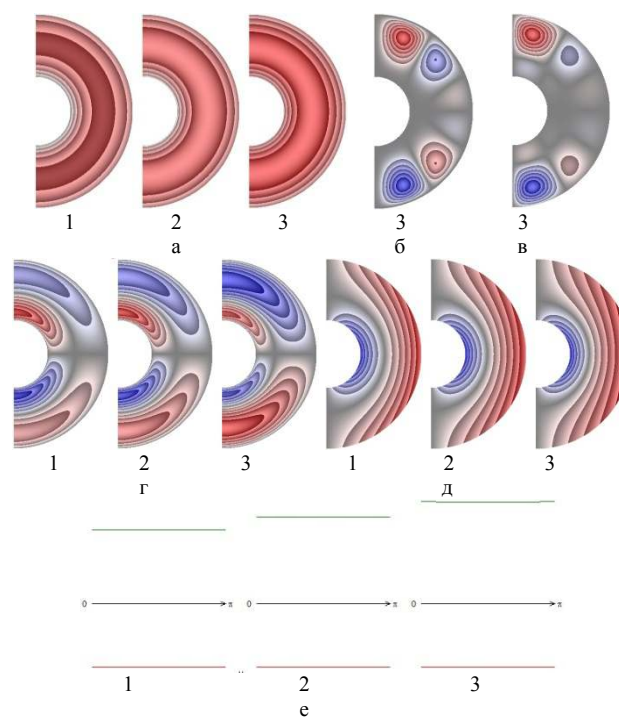


Рис. 1. Поля температуры (а), функции тока (б), вихря (в), радиальной (г) и меридиональной (д) составляющих магнитной индукции, распределение чисел Нуссельта (е)

Теплообмен в слое осуществляется теплопроводностью (рис. 1а и рис. 1е). Изотермы представляют собой концентрические окружности. Температура жидкости изменяется в интервале $\vartheta \in [-1,723; 2,911]$. На рис. 1е приведены распределения чисел Нуссельта (на внутренней поверхности – красная линия, на внешней – зеленая). Для заданного граничного условия для температуры на внутренней поверхности слоя числа Нуссельта равны -10 . Осредненные и локальные числа Нуссельта на внешней поверхности слоя для $\tau = 2; 3; 5$ принимают следующие значения:

1 – $\overline{Nu}_2 = Nu_2 = 11,634$; 2 – $\overline{Nu}_2 = Nu_2 = 13,591$;

3 – $\overline{Nu}_2 = 16,035$; $16,020 \leq Nu_2 \leq 16,098$.

С течением времени числа Нуссельта увеличиваются. Теплообмен на внешней поверхности слоя интенсивнее, чем на внутренней. Для $\tau = 2$; 3 поля функции тока и вихря еще не сформировались. С течением времени ($\tau = 5$) в слое в области полюсов зарождаются четыре конвективные ячейки и четыре вихря, два из которых мелкомасштабные (рис. 1б, в, 3). Синий цвет (отрицательные значения) означает, что жидкость движется по часовой стрелке. Красный цвет (положительные значения) означает, что жидкость движется против часовой стрелки. Знаки величин функции тока и вихря (от северного полюса к южному) изменяются в следующей последовательности: “+”, “–”, “+”, “–”.

Максимальные значения функции тока и вихря: $|\Psi_{max}| = 1,28 \cdot 10^{-4}$; $|\omega_{max}| = 3,22 \cdot 10^{-3}$. Поля радиальной и меридиональной составляющих магнитной индукции приведены на рис. 1г, д. Со временем с полем радиальной составляющей магнитной индукции происходят небольшие изменения (рис. 1г). Поле меридиональной составляющей магнитной индукции практически не изменяется во времени (рис. 1д). Значения радиальной составляющей магнитной индукции в северном полушарии положительные у внутренней поверхности слоя и отрицательные у внешней (рис. 1г). В южном полушарии тенденция противоположная. Значения меридиональной составляющей магнитной индукции положительные у внешней поверхности сферического слоя и отрицательные у внутренней (рис. 1д). Максимальные значения радиальной и меридиональной составляющих магнитной индукции: $|B_{rmax}| = 5,99 \cdot 10^{-4}$; $|B_{\theta max}| = 10^{-2}$.

На рис. 2 приведены результаты расчетов для моментов времени: 1 – $\tau = 7$; 2 – $\tau = 8$; 3 – $\tau = 10$.

С течением времени (рис. 2) происходит перестройка всех полей по сравнению с результатом, приведенным на рис. 1. Теплообмен в слое жидкости осуществляется конвекцией (рис. 2а и рис. 2е). Температура жидкости изменяется в интервале $\theta = [-0,606; 3,718]$. Распределение локальных чисел Нуссельта на внешней поверхности сферического слоя носит волновой характер (рис. 2е): три минимума и два максимума. Числа Нуссельта на внешней поверхности слоя принимают следующие значения:

1 – $\overline{Nu}_2 = 17,484$; $16,319 \leq Nu_2 \leq 22,134$;

2 – $\overline{Nu}_2 = 22,345$; $9,521 \leq Nu_2 \leq 60,075$;

3 – $\overline{Nu}_2 = 24,316$; $8,106 \leq Nu_2 \leq 31,804$.

С течением времени числа Нуссельта увеличиваются. Теплообмен на внешней поверхности

слоя интенсивнее, чем на внутренней. Для $\tau = 7$ поля функции тока и вихря еще не сформировались. Для $\tau = 8$ в слое образуются шесть конвективных ячеек и шесть вихрей (рис. 2б, в, 2). Знаки величин функции тока и вихря (от северного полюса к южному) изменяются в последовательности “+”, “–”, “+”, “–”, “+”, “–”. С течением времени ($\tau = 10$) в слое образуются четыре крупномасштабные конвективные ячейки и четыре крупномасштабных вихря (рис. 2б, в, 3). Структура течения жидкости в сферическом слое изменяется.

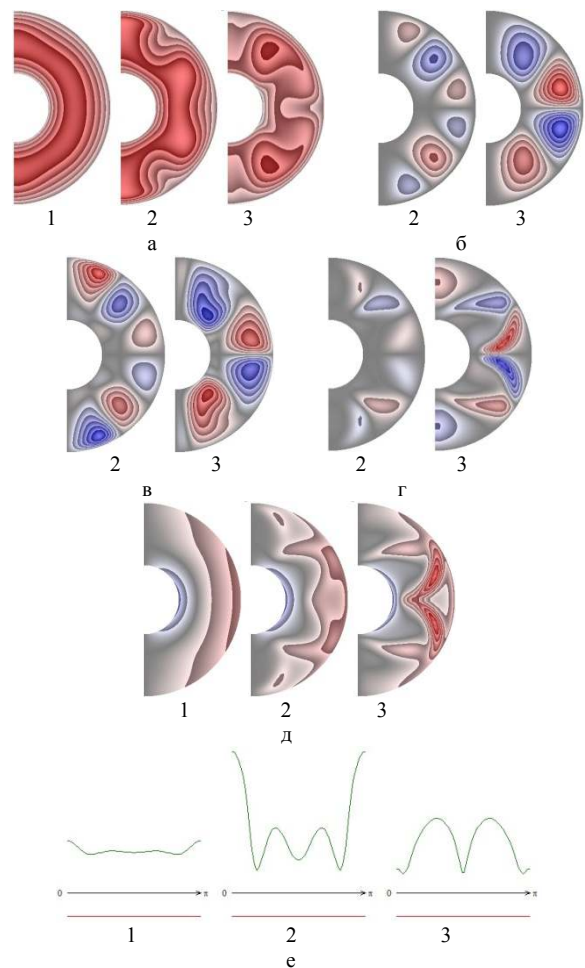


Рис. 2. Поля температуры (а), функции тока (б), вихря (в), радиальной (г) и меридиональной (д) составляющих магнитной индукции, распределение чисел Нуссельта (е)

Знаки величин функции тока и вихря (от северного полюса к южному) изменяются в последовательности “–”, “+”, “–”, “+”. По сравнению с результатами, приведенными на рис. 1б, в, 3, направление движения жидкости в конвективных ячейках и вихрях (рис. 2б, в, 3) изменяется на противоположное. Максимальные значения функции тока и вихря ($|\Psi_{max}| = 2,15 \cdot 10^{-1}$; $|\omega_{max}| = 1,46$) увеличиваются на три порядка по сравнению с результатами, приведенными на рис. 1б,

в. Поля радиальной и меридиональной составляющих магнитной индукции (рис. 2г, д) претерпевают значительные изменения по сравнению с результатами, приведенными на рис. 1г, д. Для $\tau = 7$ поле радиальной составляющей магнитной индукции еще не сформировалось. С течением времени ($\tau = 7$) в области полюсов и экватора образуются шесть мелкомасштабных “магнитных ячеек” (рис. 2г, 2), масштаб которых при $\tau = 10$ увеличивается (рис. 2г, 3). Знаки величин “магнитных ячеек” радиальной составляющей магнитной индукции (от северного полюса к южному) изменяются в последовательности “+”, “-”, “+”, “-”, “+”, “-”. Максимальное значение радиальной составляющей магнитной индукции $|B_{rmax}| = 2,54 \cdot 10^{-2}$. Увеличение продолжительности процесса теплообмена, по сравнению с результатом, приведенным на рис. 1д, приводит к значительным изменениям поля меридиональной составляющей магнитной индукции во всей области течения жидкости (рис. 2д). С течением времени с полем меридиональной составляющей магнитной индукции происходят значительные изменения (рис. 2д). Значения меридиональной составляющей магнитной индукции находятся в интервале $B_\theta \in [-10^{-2}; 2,51 \cdot 10^{-2}]$.

На рис. 3 приведены результаты расчетов для моментов времени: 1 – $\tau = 12$; 2 – $\tau = 15$; 3 – $\tau = 20$.

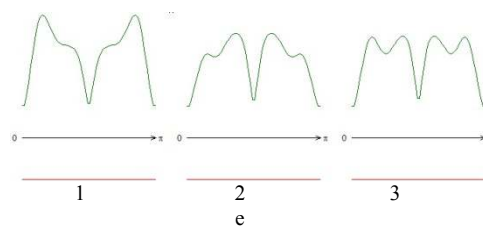
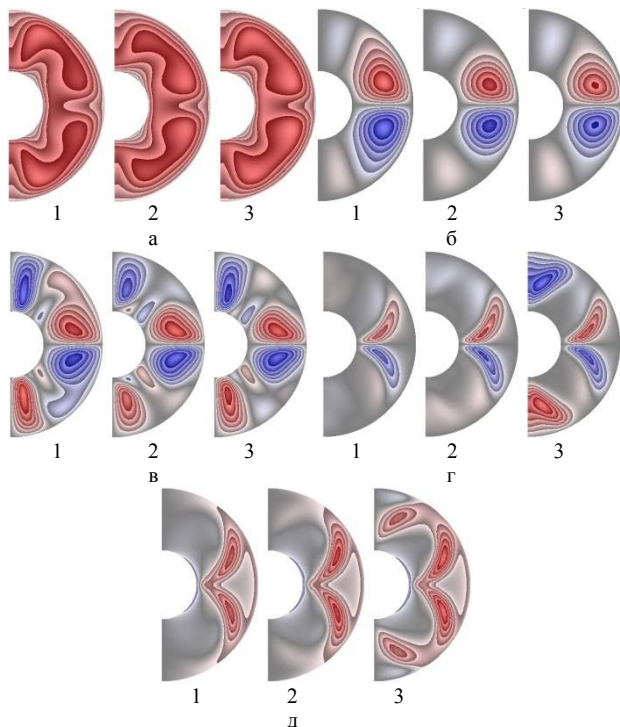


Рис. 3. Поля температуры (а), функции тока (б), вихря (в), радиальной (г) и меридиональной (д) составляющих магнитной индукции, распределение чисел Нуссельта (е)

Теплообмен в слое жидкости осуществляется конвекцией (рис. 3а, е). В поле температуры образуются две тепловые каверны (рис. 3а). Интервал изменения значений температуры в слое $\vartheta \in [-1,005; 2,710]$. Распределение локальных чисел Нуссельта (рис. 3е) на внешней поверхности сферического слоя носит волновой характер (один минимум и два максимума при $\tau = 12$; три минимума и четыре максимума при $\tau = 15$ и 20), который отличается от результата, приведенного на рис. 2е. Числа Нуссельта (рис. 3е) на внешней поверхности сферического слоя принимают следующие значения:

$$1 - \overline{Nu}_2 = 21,072; 7,824 \leq Nu_2 \leq 29,532;$$

$$2 - \overline{Nu}_2 = 20,352; 7,696 \leq Nu_2 \leq 25,141;$$

$$3 - \overline{Nu}_2 = 20,762; 7,701 \leq Nu_2 \leq 24,393.$$

Теплообмен на внешней поверхности слоя интенсивнее, чем на внутренней. В слое жидкости образуются две крупномасштабные (в основной области) и две зарождающиеся (в области полюсов) конвективные ячейки (рис. 3б). Знаки величин функции тока (от северного полюса к южному полюсу) изменяются в последовательности “-”, “+”, “-”, “+”. Вихревое поле представлено четырьмя вихрями (рис. 3в). Форма и размеры вихрей изменяются с течением времени. Знаки величин вихрей (от северного полюса к южному) изменяются в последовательности “-”, “+”, “-”, “+”. Максимальные значения функции тока и вихря:

$$|\Psi_{max}| = 2,37 \cdot 10^{-1}; |\omega_{max}| = 1,11.$$

Поля радиальной и меридиональной составляющих магнитной индукции приведены на рис. 3г, д. Для $\tau = 12; 15$ в поле радиальной составляющей магнитной индукции образуются две “магнитные ячейки” дугообразной формы (рис. 3г, 1, 2). В северном полушарии значения “магнитной ячейки” радиальной составляющей магнитной индукции положительные, а в южном – отрицательные. С течением времени ($\tau = 20$) количество “магнитных ячеек” радиальной составляющей магнитной индукции увеличивается до четырех (рис. 3г, 3). В области полюсов образуются еще две “магнитные ячейки”, отрицательная в северном полушарии и положительная в южном. Максимальное значение радиальной составляющей магнитной

индукции $|B_{r,max}| = 4,78 \cdot 10^{-2}$. В поле меридиональной составляющей магнитной индукции образуется “магнитная ячейка” дугообразной формы (рис. 3д, 1, 2), в которой значения меридиональной составляющей магнитной индукции положительные. С течением времени форма “магнитной ячейки” изменяется, напоминая цифру “три”. Значения меридиональной составляющей магнитной индукции находятся в интервале $B_\theta \in [-10^{-2}; 3,50 \cdot 10^{-2}]$. Сравнение результатов, приведенных на рис. 2 и 3, показывает, что увеличение продолжительности процесса теплообмена приводит к значительным изменениям всех полей.

На рис. 4 приведены результаты расчетов для моментов времени: 1 – $\tau = 25$; 2 – $\tau = 30$; 3 – $\tau = 35$.

Оказалось, что поля температуры, функции тока и вихря качественно аналогичны результатам, приведенным на рис. 3 для $\tau = 20$ (и поэтому не приводятся). Для $\tau = 25$ поля радиальной и меридиональной составляющих магнитной индукции еще не сформировались. С течением времени ($\tau = 30$; 35) с полем магнитной индукции (рис. 4г, д) происходят значительные изменения по сравнению с результатами, приведенными на рис. 3г, д.

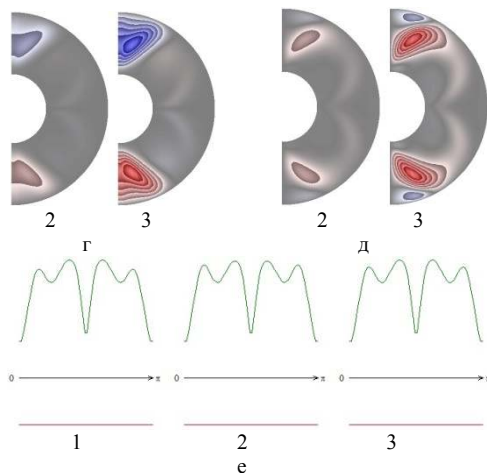


Рис. 4. Поля радиальной (г) и меридиональной (д) составляющих магнитной индукции, распределение чисел Нуссельта (е)

В поле радиальной составляющей магнитной индукции в области полюсов образуются две “магнитные ячейки” (рис. 4г, 2, 3), масштаб которых увеличивается со временем. В северном полушарии значения “магнитной ячейки” радиальной составляющей магнитной индукции отрицательные, а в южном – положительные. Максимальное значение радиальной составляющей магнитной индукции $|B_{r,max}| = 3,49$ – это на два порядка превосходит значение $|B_{r,max}|$ для результата, приведенного на рис. 3г. В поле меридиональной составляющей магнитной индукции в области полюсов

образуются четыре “магнитные ячейки”: две зарождающиеся и две более крупного масштаба (рис. 4д, 2, 3). Знаки величин “магнитных ячеек” меридиональной составляющей магнитной индукции (от северного полюса к южному полюсу) изменяются в последовательности “–”, “+”, “+”, “–”. Значения меридиональной составляющей магнитной индукции (рис. 4д) находятся в интервале $B_\theta \in [-4,01 \cdot 10^{-1}; 1,50]$ и по величине превосходят значения B_θ , полученные для интервала времени $\tau = 12-20$. Распределение локальных чисел Нуссельта (рис. 4е) качественно аналогично соответствующему распределению, приведенному на рис. 3е, 3. Ниже приведены значения рассчитанных величин. Интервал изменения значений температуры жидкости в слое $\vartheta \in [-0,775; 2,775]$. Максимальные значения функции тока и вихря: $|\Psi_{max}| = 2,11 \cdot 10^{-1}$; $|\omega_{max}| = 1,10$.

Значения чисел Нуссельта на внешней поверхности:

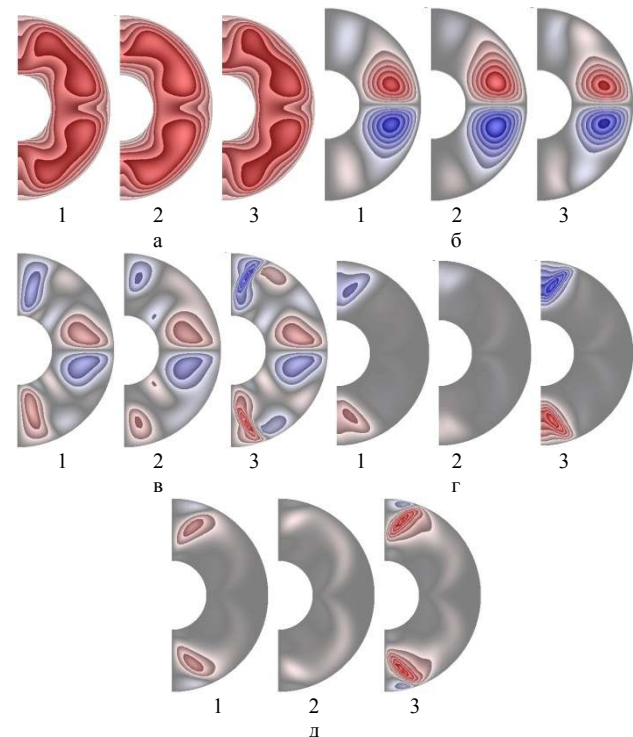
$$1 - \overline{Nu}_2 = 20,954; 7,775 \leq Nu_2 \leq 25,132;$$

$$2 - \overline{Nu}_2 = 20,988; 7,844 \leq Nu_2 \leq 24,854;$$

$$3 - \overline{Nu}_2 = 21,011; 7,802 \leq Nu_2 \leq 25,062.$$

Теплообмен на внешней поверхности слоя интенсивнее, чем на внутренней поверхности.

На рис. 5 приведены результаты для моментов времени: 1 – $\tau = 40$; 2 – $\tau = 45$; 3 – $\tau = 50$.



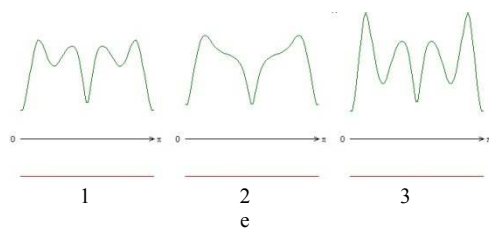


Рис. 5. Поля температуры (а), функции тока (б), вихря (в), радиальной (г) и меридиональной (д) составляющих магнитной индукции, распределение чисел Нуссельта (е)

Сравнение полученных результатов (рис. 5) с результатами, приведенными на рис. 3а, б, в и на рис. 4г, д, е, показало их качественную аналогию. Ниже приведены значения рассчитанных величин, которые по сравнению с результатами, приведенными на рис. 3 и 4, увеличились. Интервал изменения значений температуры жидкости в слое $\vartheta \in [-0,905; 2,895]$. Значения чисел Нуссельта на внешней поверхности сферического слоя жидкости:

$$1 - \overline{Nu}_2 = 21,029; 7,683 \leq Nu_2 \leq 26,403;$$

$$2 - \overline{Nu}_2 = 20,924; 9,201 \leq Nu_2 \leq 27,593;$$

$$3 - \overline{Nu}_2 = 21,145; 7,445 \leq Nu_2 \leq 33,817.$$

Теплообмен на внешней поверхности слоя интенсивнее, чем на внутренней. Максимальные значения функции тока, вихря и радиальной составляющей магнитной индукции: $|\Psi_{max}| = 2,17 \cdot 10^{-1}$; $|\omega_{max}| = 2,28$; $|B_{r,max}| = 3,98 \cdot 10$. Интервал значений меридиональной составляющей магнитной индукции: $B_\theta \in [-3,80; 1,38 \cdot 10]$.

На рис. 6 приведены результаты для моментов времени: 1 – $\tau = 60$; 2 – $\tau = 70$; 3 – $\tau = 80$.

С течением времени в слое жидкости (рис. 6) происходят значительные изменения по сравнению с результатами, представленными на рис. 5.

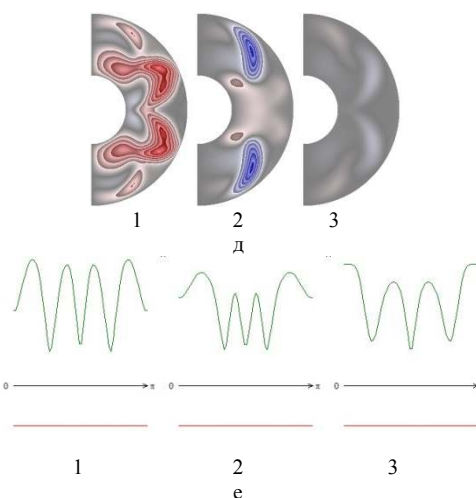
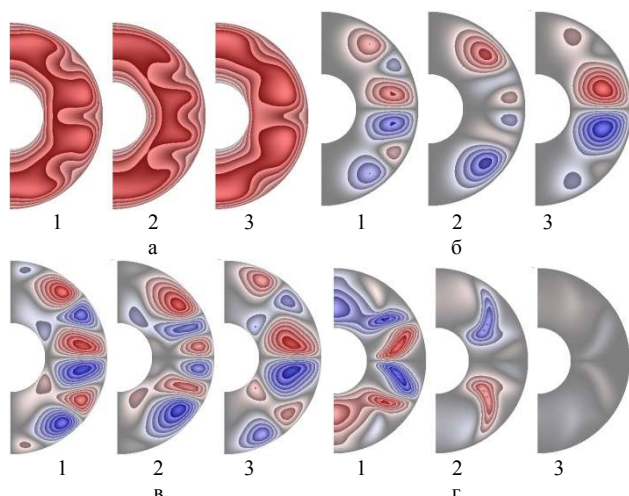


Рис. 6. Поля температуры (а), функции тока (б), вихря (в), радиальной (г) и меридиональной (д) составляющих магнитной индукции, распределение чисел Нуссельта (е)

Теплообмен в слое жидкости осуществляется конвекцией. С течением времени поле температуры изменяется. Для $\tau = 80$ в поле температуры образуются две тепловые каверны (рис. 6а, 3). Значения температуры жидкости в сферическом слое изменяются в интервале $\vartheta \in [-1,208; 2,636]$. Распределение чисел Нуссельта на внешней поверхности сферического слоя носит волновой характер (рис. 6е): три минимума и четыре максимума. Значения чисел Нуссельта следующие:

$$1 - \overline{Nu}_2 = 22,549; 8,742 \leq Nu_2 \leq 31,890;$$

$$2 - \overline{Nu}_2 = 19,931; 9,206 \leq Nu_2 \leq 28,738;$$

$$3 - \overline{Nu}_2 = 20,519; 9,407 \leq Nu_2 \leq 30,784.$$

Теплообмен на внешней поверхности слоя интенсивнее, чем на внутренней. Для $\tau = 60$ в поле функции тока образуются шесть конвективных ячеек, из которых две мелкомасштабные (рис. 6б, 1). Знаки величин функции тока в конвективных ячейках (от северного полюса к южному полюсу) изменяются в следующей последовательности “+”, “–”, “+”, “–”, “+”, “–”. С течением времени число конвективных ячеек уменьшается до четырех: две крупномасштабные в области полюсов и две мелкомасштабные в области экватора (рис. 6б, 2). При этом знаки величин функции тока в конвективных ячейках (от северного полюса к южному полюсу) изменяются в последовательности “+”, “+”, “–”, “–”. При $\tau = 80$ происходит изменение структуры течения жидкости по сравнению с моментом времени $\tau = 70$. В слое жидкости образуются две крупномасштабные конвективные ячейки в области экватора и две мелкомасштабные в области полюсов (рис. 6б, 3). При этом знаки величин функции тока в конвективных ячейках (от северного полюса к южному полюсу) изменяются в той же последовательности, что и для

результата, приведенного на рис. 6б, 2. Поле вихря представлено на рис. 6в. Для $\tau = 60$ в слое образуются шесть вихрей среднего масштаба и четыре мелкого масштаба (рис. 6в, 1), а для $\tau = 70$; 80 шесть вихрей среднего масштаба и два мелкого масштаба (рис. 6в, 2, 3). Максимальные значения функции тока и вихря: $|\Psi_{max}| = 2,06 \cdot 10^{-1}$; $|\omega_{max}| = 1,17$. Поле радиальной составляющей магнитной индукции (рис. 6г) с течением времени претерпевает значительные изменения. Для $\tau = 60$ (рис. 6г, 1) в слое жидкости образуются четыре “магнитные ячейки”. Форма “магнитных ячеек” в области полюсов отлична от формы “магнитных ячеек”, расположенных в области экватора. Знаки величин “магнитных ячеек” радиальной составляющей магнитной индукции (от северного полюса к южному полюсу) изменяются в последовательности “–”, “+”, “–”, “+”. При $\tau = 70$ происходит объединение “магнитных ячеек” радиальной составляющей магнитной индукции в каждом полушарии (рис. 6г, 2). Знаки величин “магнитных ячеек” радиальной составляющей магнитной индукции (от северного полюса к южному полюсу) изменяются в последовательности “–”, “+”. С течением времени происходит перестройка поля радиальной составляющей магнитной индукции (рис. 6г, 3). Максимальное значение радиальной составляющей магнитной индукции $|B_{rmax}| = 9,59 \cdot 10^{-1}$. Поле меридиональной составляющей магнитной индукции представлено на рис. 6д. Интервал значений составляющей $B_\theta \in [-7,03 \cdot 10^{-1}; 7,95 \cdot 10^{-1}]$.

На рис. 7 приведены результаты для моментов времени: 1 – $\tau = 90$; 2 – $\tau = 100$; 3 – $\tau = 120$.

Дальнейшее увеличение времени теплообмена жидкости в сферическом слое приводит как к качественной, так и количественной перестройке всех полей (рис. 7) по сравнению с результатами, приведенными на рис. 6.

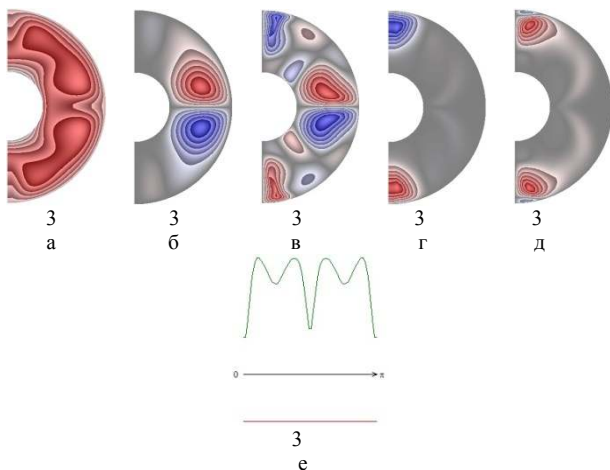


Рис. 7. Поля температуры (а), функции тока (б), вихря (в),

радиальной (г) и меридиональной (д) составляющих магнитной индукции, распределение чисел Нуссельта (е)

При сравнении полученных результатов (рис. 7) с результатами, приведенными на рис. 5 при $\tau = 50$, оказывается, что они качественно похожие. Имеют место небольшие количественные различия. Значения расчетных величин (рис. 7) следующие:

$$\theta \in [-0,947; 2,892]; \quad |\Psi_{max}| = 2,21 \cdot 10^{-1}; \quad |\omega_{max}| = 1,11; \\ |B_{rmax}| = 3,06 \cdot 10; \quad B_\theta \in [-2,41; 10].$$

$$1 - \overline{Nu}_2 = 21,057; 7,876 \leq Nu_2 \leq 24,704;$$

$$2 - \overline{Nu}_2 = 21,054; 7,873 \leq Nu_2 \leq 24,816;$$

$$3 - \overline{Nu}_2 = 20,972; 7,890 \leq Nu_2 \leq 24,870.$$

Теплообмен на внешней поверхности слоя интенсивнее, чем на внутренней.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы:

1. Для интервала времени $\tau \in [2-5]$ теплообмен в сферическом слое электропроводной жидкости осуществляется теплопроводностью.

2. С течением времени в слое жидкости происходит перестройка механизма теплообмена с теплопроводности на конвекцию. При этом распределение чисел Нуссельта на внешней поверхности слоя носит волновой характер.

3. Для всех рассмотренных моментов времени теплообмен на внешней поверхности сферического слоя жидкости интенсивнее, чем на внутренней поверхности.

4. С течением времени происходят значительные изменения в теплообмене (поле температуры, распределение чисел Нуссельта на внешней поверхности сферического слоя жидкости) и магнитной гидродинамике (структуре течения жидкости, форме и количестве конвективных ячеек и вихрей и в направлении движения жидкости в них, поле радиальной и меридиональной составляющих магнитной индукции).

5. Полученные результаты позволяют проследить эволюцию теплообмена и магнитной гидродинамики электропроводной жидкости в сферическом концентрическом слое при отводе тепла от нижней сферы с учетом внутренних источников тепла.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Solov'ev S. V. Influence of joule dissipation on heat exchange and magnetic hydrodynamics of liquid in a spherical layer. Part I // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2017. – № 5. – P. 1251-1265.
2. Соловьев С. В. Моделирование теплообмена жидкости в сферическом слое при отводе тепла снизу // Вестник Тихоокеанского государственного университета. – 2018. – № 1(48). – С. 23-32.
3. Соловьев С. В. Моделирование нестационарного теплообмена электропроводной жидкости в сферическом слое.

Часть I // Южно-Сибирский научный вестник. – 2018. – № 3 (23). – С. 54-59.

4. Соловьев С. В., Глазкова Е. А. Моделирование нестационарного теплообмена электропроводной жидкости в сферическом слое. Часть II // Южно-Сибирский научный вестник. – 2018. – № 4. – С. 73-78.

5. Соловьев С. В. Влияние числа гомохронности на теплообмен электропроводной жидкости в сферическом слое // Вестник Тихоокеанского государственного университета. – 2018. – №4 (51). – С. 57-66.

6. Соловьев С. В. Моделирование конвективного теплообмена электропроводной жидкости в сферическом слое // Инженерно-физический журнал. – 2019. – Т. 92. – № 1. – С. 188-201.

7. Solov'ev S. V. Simulation of the convective heat exchange in the spherical layer of an electrically conducting liquid // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2019. – Vol. 92. – № 1. – P. 183-195.

8. Соловьев С. В., Чернышев А. В. Моделирование теплообмена жидкости в сферическом слое // Южно-Сибирский научный вестник. – 2019. – № 1. – С. 114-122.

9. Соловьев С. В. Теплообмен жидкости в сферическом слое при нагреве снизу // Вестник Тихоокеанского государственного университета. – 2019. – № 1(52). – С. 35-44.

10. Соловьев С. В. Исследование нестационарного теплообмена электропроводной жидкости в сферическом слое //

Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Сер.: Физико-математические науки. – 2018. – № 4(48). – С. 20-32.

11. Соловьев С. В. Моделирование конвекции электропроводной жидкости в сферическом слое при подводе тепла снизу // Южно-Сибирский научный вестник. – 2019. – № 2 (26). – С. 71-77.

12. Соловьев С. В., Соловьева Т. С. Влияние внутренних источников и стоков тепла на теплообмен электропроводной жидкости в сферическом слое // Южно-Сибирский научный вестник. – 2020. – № 1(29). – С. 15-23.

13. Solovjev S. Simulation of Heat Transfer in the Liquid Core of the Earth. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2020. – Vol. 459, 052065. – P. 1-6.

Соловьев Сергей Викторович – д.ф.-м.н., профессор кафедры прикладной математики Тихоокеанского государственного университета ФГБОУ ВПО ТОГУ, г. Хабаровск, тел. (4212)375188, e-mail: solovjovsv@rambler.ru.

HEAT EXCHANGE AND MAGNETIC HYDRODYNAMICS ELECTRIC CONDUCTING LIQUID IN SPHERICAL LAYER WHEN HEAT EXTRACTION FROM BELOW

S.V. Solovjov

Pacific national university, Khabarovsk

Abstract – The results of numerical simulation of unsteady heat transfer of an electrically conductive liquid in a spherical layer are presented taking into account the dissipation of Joule heat and internal heat sources during heat removal from the internal sphere.

Index terms: mathematical modeling, non-stationary heat transfer, magnetic hydrodynamics, internal heat sources, dissipation of Joule heat, spherical layer.

REFERENCES

1. Solov'ev S. V. "Influence of joule dissipation on heat exchange and magnetic hydrodynamics of liquid in a spherical layer. Part I," Journal of Engineering Physics and Thermophysics, no. 5, pp. 1251-1265, 2017.
2. Solov'ev S. V. "Modeling of heat exchange of liquid in a spherical layer when removing heat from below," Vestnik Tixookeanskogo gosudarstvennogo universiteta, no. 1(48), pp. 23-32, 2018.
3. Solov'ev S. V. "Simulation of non-stationary heat exchange of electrically conductive fluid in a spherical layer. Part I," Yuzhno-sibirskij nauchny'j vestnik, no. 3 (23), pp.54-59, 2018.
4. Solov'ev S. V., Glazkova E.A. "Simulation of non-stationary heat exchange of electro-conductive liquid in a spherical layer. Part II," Yuzhno-sibirskij nauchny'j vestnik, no. 4, pp. 73-78, 2018.
5. Solov'ev S. V. "The influence of the homochronicity number on the heat transfer of an electrically conducting fluid in a spherical layer," Vestnik Tixookeanskogo gosudarstvennogo universiteta, no.4 (51), pp.57-66, 2018.
6. Solov'ev S. V. "Simulation of convective heat transfer of an electrically conducting fluid in a spherical layer," Journal of Engineering Physics and Thermophysics, vol. 92, no. 1, pp.188-201, 2019.
7. Solov'ev S. V. "Simulation of the convective heat exchange in the spherical layer of an electrically conducting liquid," Journal of Engineering Physics and Thermophysics, vol. 92, no. 1, pp. 183-195, 2019.
8. Solov'ev S. V., Chernyshev A.V. "Simulation of heat transfer in a spherical layer," Yuzhno-sibirskij nauchny'j vestnik, no.1, pp.114-122, 2019.
9. Solov'ev S. V. "Heat transfer in a spherical layer when heated from the bottom," Vestnik Tixookeanskogo gosudarstvennogo universiteta, no. 1(52), pp. 35-44, 2019.
10. Solov'ev S. V. "Study of non-stationary heat exchange of electrically conducting fluid in a spherical layer," Proceedings of higher educational institutions. Volga region. Ser. : Physics and Mathematics, no. 4(48), pp. 20-32, 2018.
11. Solov'ev S.V. "Simulation of electrically conductive liquid convection in a spherical layer when heat is supplied from below," Yuzhno-sibirskij nauchny'j vestnik, no.2(26), pp. 71-77, 2019.
12. Solov'ev S.V., Solov'eva T. S. "Influence of internal sources and sinks of heat on heat exchange of electrically conductive liquid in the spherical layer," Yuzhno-sibirskij nauchny'j vestnik, no.1(29), pp. 15-23, 2020.
13. Solovjev S. Simulation of Heat Transfer in the Liquid Core of the Earth. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science, vol. 459, 052065, pp. 1-6, 2020.

Solovev Sergey Viktorovich – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Department of Applied Mathematics of the Pacific State University, Khabarovsk, tel. (4212) 375188, e-mail: solovjovsv@rambler.ru.

СОДЕРЖАНИЕ

ВЛИЯНИЕ ПЕРКОЛЯЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В МОДЕЛИ КВАЗИОДНОМЕРНОГО ИЗИНГОВСКОГО МАГНЕТИКА <i>Д.В. Спирин, А.Н. Таскин, В.Н. Удодов</i>	3
ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ АЛЪГИНАТ НАТРИЯ – СУЛЬФАТ КАЛЬЦИЯ – ПИРОФОСФАТ НАТРИЯ С ИНЕРТНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ И СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ГИДРОГЕЛЕЙ <i>А.Л. Верещагин, Е.А. Кукарина, Е.А. Морозова, Н.В. Бычин, Е.В. Грешных</i>	9
ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ КАОЛИНА И ШПИНЕЛИ МАГНИЯ НА СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА <i>С. Лаукканен, С.А. Слепцова, П.Н. Тарасова, В.И. Федосеева, А.А. Дьяконов</i>	18
МАКРОКИНЕТИКА РЕАКЦИИ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ В ВОДЕ <i>О.Н. Морозова, О.Б. Кудряшова, А.А. Антонникова, А.А. Павленко, С.С. Титов</i>	24
ИНФОРМАЦИОННАЯ ЭКОНОМИКА БЕЛАРУСИ И МЕЖДУНАРОДНЫЕ ЭКОНОМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ <i>А.М. Баранов</i>	30
УЛЬТРАЗВУКОВОЕ РАСПЫЛЕНИЕ ДЛЯ САНИТАРНОЙ ОБРАБОТКИ ДЕЗИНФИЦИРУЮЩИМИ РАСТВОРАМИ <i>В.Н. Хмелев, А.В. Шалунов, В.А. Нестеров, П.П. Тертишников, Д.В. Генне</i>	37
КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ДОЛИВОВ НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ЧАСТИЧНО СИНТЕТИЧЕСКИХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ <i>Д.В. Агровиченко, Б.И. Ковальский, Ю.Н. Безбородов</i>	46
ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СВОЙСТВА ТРУТОВИКА КОСОГО (<i>Inonotus obliquus</i>) <i>А.Л. Верещагин, Е.А. Морозова, Н.В. Бычин, О.Б. Кудряшова</i>	52
АНАЛИЗ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОДУЛЯ ОБЪЕМНОЙ УПРУГОСТИ ЖИДКОСТИ И ЕГО ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ДАВЛЕНИЯ И ГАЗСОДЕРЖАНИЯ <i>А.С. Лунев, А.А. Никитин</i>	58
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕХНОЛОГИИ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ <i>К.Н. Соловьёва, В.Н. Беляев, Е.А. Петров</i>	62
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА ОСНОВЕ ОТВЕРДИТЕЛЯ ЭТАЛ-23Х <i>А.Н. Блазнов, В.В. Самойленко, М.Е. Журковский, В.В. Фирсов, Н.В. Бычин, Е.В. Атясова, З.Г. Сакошев</i>	68
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУШКИ БАЗАЛЬТОВОЛОКНИСТЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ ПЛИТ <i>В.В. Фирсов, А.С. Кротов, А.Н. Блазнов</i>	76
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РИСКА ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ТРАВМАТИЗМА НА ПРИМЕРЕ ПРЕДПРИЯТИЯ ТЯЖЕЛОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ <i>Е.А. Фролова</i>	85
ТЕПЛООБМЕН И МАГНИТНАЯ ГИДРОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОЙ ЖИДКОСТИ В СФЕРИЧЕСКОМ СЛОЕ ПРИ ОТВОДЕ ТЕПЛА СНИЗУ <i>С.В. Соловьев</i>	91
Авторский указатель	102

TABLE OF CONTENTS

INFLUENCE OF PERCOLATION EFFECTS ON RELAXATION PROCESSES IN MODEL OF QUASI-ONE-DIMENSIONAL ISING MAGNETICS <i>D.V. Spirin, A.N. Taskin, V.N. Udodov</i>	8
GELATION IN THE SODIUM ALGINATE - CALCIUM SULPHATE - SODIUM PYROPHOSPHATE SYSTEM WITH INERT FILLER AND PROPERTIES FORMING HYDROGELS <i>A.L. Vereshchagin, E.A. Kukarina, E.A. Morozova, N.V. Bychin, E.V. Greshnych</i>	16
THE EFFECT OF MECHANOACTIVATED KAOLIN AND MAGNESIUM SPINEL ON THE PROPERTIES OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE <i>S. Laukkanen, S.A. Sleptsova, P.N. Tarasova, V.I. Fedoseeva, A.A. Dyakonov</i>	23
MACROKINETICS FOR REACTION OF ALUMINUM POWDERS IN WATER <i>O.N. Morozova, O.B. Kudryashova, A.A. Antonnikova, A.A. Pavlenko, S.S. Titov</i>	29
INFORMATION ECONOMY OF BELARUS AND INTERNATIONAL ECONOMIC SYSTEMS <i>A.M. Baranov</i>	36
ULTRASONIC SPRAYING FOR SANITIZING SOLUTIONS <i>V.N. Khmelev, A.V. Shalunov, V.A. Nesterov, P.P. Tertishnikov, D.V. Genne</i>	45
QUANTITATIVE EVALUATION OF OIL FILLING-UP INFLUENCE ON THERMO-OXIDATIVE STABILITY OF SEMI-SYNTHETIC ENGINE OILS <i>D.V. Agrovichenko, B.I. Kovalsky, U.N. Bezborodov</i>	51
INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION ON THE PROPERTIES OF CHAGA (<i>Inonotus obliquus</i>) <i>A.L. Vereshchagin, E.A. Morozova, N.V. Bychin, O.B. Kudryashova</i>	57
ANALYSIS OF METHODS FOR DETERMINING THE VOLUME ELASTICITY MODULUS OF A LIQUID AND ITS DEPENDENCE ON PRESSURE AND GAS CONTENT <i>A.S. Lunev, A.A. Nikitin</i>	61
RESEARCH OF PROPERTIES OF DETONATION NANODIAMOND DEPENDING ON DEEP CLEANING TECHNOLOGY <i>K.N. Solovyeva, E.A. Petrov, V.N. Belayev</i>	67
CHARACTERIZATION OF EPOXY BINDER BASED ON ETHAL-23X CURING AGENT <i>A.N. Blaznov, V.V. Samoilenko, M.E. Zhurkovsky, V.V. Firsov, N.V. Bychin, E.V. Atyasova, Z.G. Sakoshev</i>	74
MATHEMATICAL MODELING OF DRYING PROCESS OF BASALT-FIBER HEAT-INSULATING SLABS <i>V.V. Firsov, A.S. Krotov, A.N. Blaznov</i>	84
FORECASTING OF INDUSTRIAL INJURY RISKS ON THE EXAMPLE OF A HEAVY ENGINEERING ENTERPRISE <i>E.A. Frolova</i>	90
HEAT EXCHANGE AND MAGNETIC HYDRODYNAMICS ELECTRIC CONDUCTING LIQUID IN SPHERICAL LAYER WHEN HEAT EXTRACTION FROM BELOW <i>S.V. Solovjov</i>	99
Авторский указатель	102

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Агровиченко Д.В., 46
Антонникова А.А., 24
Атясова Е.В., 68
Баранов А.М., 30
Безбородов Ю.Н., 46
Беляев В.Н., 62
Блазнов А.Н., 68, 76
Бычин Н.В., 9, 52, 68
Верещагин А.Л., 9, 52
Генне Д.В., 37
Грешных Е.В., 9
Дьяконов А.А., 18
Журковский М.Е., 68
Ковальский Б.И., 46
Кротов А.С., 76
Кудряшова О.Б., 24, 52
Кукарина Е.А., 9
Лаукканен С., 18
Лунев А.С., 58
Морозова Е.А., 9, 52
Морозова О.Н., 24

Нестеров В.А., 37
Никитин А.А., 58
Павленко А.А., 24
Петров Е.А., 62
Сакошев З.Г., 68
Самойленко В.В., 68
Слепцова С.А., 18
Соловьев С.В., 91
Соловьёва К.Н., 62
Спирин Д.В., 3
Тарасова П.Н., 18
Таскин А.Н., 3
Тертишников П.П., 37
Титов С.С., 24
Удодов В.Н., 3
Федосеева В.И., 18
Фирсов В.В., 68, 76
Фролова Е.А., 85
Хмелев В.Н., 37
Шалунов А.В., 37