УДК 536.242: 622

Н.Н.СМИРНОВА
Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ТЕПЛООБМЕНА В СЛОЖНЫХ ГОРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Представлены аналитические методы исследования процессов нестационарного сопряженного теплообмена, осложненного движением границы фильтрационной области. Исследования выполнены на основе постановки и решения следующих задач: кондуктивный прогрев полубесконечного стержня при переменном тепловом потоке на движущейся с постоянной скоростью поверхности горения; конвективный теплообмен в канале газификации при увеличении его длины; фильтрационный теплообмен газа и теплоносителя в гетерогенной среде с входными условиями на движущейся границе. Представлены графики полученных зависимостей.

In this work analytic methods researches of processes unstationary conjugate heat exchange, which is complicated by movement the limit of filtrated sphere, are presented. Researches were made on the base of arrangement and solving the following problems: conductive warming up of endless bar attached to variable thermal flow on the surface of burning, which is move with constant speed; convection heat exchange in the channel of gasification attached to increasing of it length; filtrated heat exchange of gas and heat carrier in the heterogeneous medium with initial conditions on the moving limit. The diagrams of receiving dependencies are presented.

Ряд предложений СПГГИ (ТУ) по реализации скважинной энерготехнологии термохимической переработки угольных пластов [1, 2, 4] связан с утилизацией и использованием всех видов теплопотерь, присущих данному геотехнологическому методу в сложных горно-геологических условиях.

Специфика условий эксплуатации определяет существование разных физических моделей и расчетных схем для оценки параметров теплового режима.

Математические модели, реализация которых требует создания программ численного счета, ограничены в своих конкретных приложениях, так как уровень геологической информации не высок, а сами программы принципиально не универсальны. Наиболее рациональным подходом считается создание простых моделей, целенаправленный эксперимент и использование асимптотических приближений.

Процессы перевода полезных ископаемых в газ отличаются характерным признаком – наличием движущегося очага горения. Парогазовая смесь с температурой горения движется по каналу, образовавшемуся после выгорания угля, а затем по зоне обрушенных пород. При этом происходит постоянный прирост теплообменной поверхности вследствие периодического обрушения кровли и значительное перераспределение тепловой энергии.

Поэтому класс задач в постановке с граничными условиями на движущейся границе представляет интерес для многих приложений.

В обычной системе координат для таких задач координата граничных условий в общем случае перемещается в пространстве с переменной скоростью. Переход в движущуюся систему осуществляется с помощью обычной комбинации $\xi = x + \int_0^\tau \omega d\tau$, где $\omega = f(\tau)$, для частного случая $\omega = \text{const}$, $\xi = x \pm \omega\tau$.

В связи с выгоранием твердого горючего компонента граница раздела сред (фронт

горения) движется со скоростью, которая в общем случае является функцией температуры горения T_s и концентрации окислителя. В диффузионном режиме она определяется гидродинамической обстановкой и концентрацией у поверхности горения. Тепло химической реакции, протекающей на границе $\xi = 0$, $x = \omega\tau$, расходуется на нестационарный прогрев угольного пласта. Теплообмен с окружающим массивом в пределах зоны прогрева выносится газообразными продуктами реакции из зоны горения и затрачивается на подогрев и испарение влаги и приточных вод.

Существенной особенностью постановки задачи будет тот факт, что сам переменный тепловой поток является функцией температуры горения и условий теплообмена на поверхности горения.

Математическая формулировка задачи имеет вид

$$\left.\frac{\partial\Theta}{\partial\tau}\right|_{\xi} - \omega\frac{\partial\Theta}{\partial\xi} = a_{\text{у}}\frac{\partial^2\Theta}{\partial\xi}, \quad \xi = x - \omega\tau > 0,$$

$$\tau > 0, \quad \lambda_{\text{у}}\left.\frac{\partial\Theta}{\partial\xi}\right|_{\xi=0} = \lambda_{\text{у}} f[\Theta_s(\tau)],$$

$$\Theta\big|_{\xi=0} = \Theta_s(\tau), \quad \Theta\big|_{\tau=0} = 0.$$

Удельный тепловой поток в угольный пласт

$$q = \lambda_{\text{у}}[A - B\Theta_s(\tau)] = \lambda_{\text{у}} f[\Theta_s(\tau)],$$

где

$$A = \frac{\omega\rho_{\text{у}}}{\lambda_{\text{у}}}K, \;\; B = \frac{\omega\rho_{\text{у}}}{\lambda_{\text{у}}}D, \;\; \Theta_s = (T_s - T_{\text{н}});$$

$$K = [q_s - \varepsilon_{\text{в}}(T_{\text{исп}} - T_{\text{н}})(c_{\text{в}} - c_{\text{в.п}}) - \varepsilon_{\text{в}}L];$$

$$D = \left[\chi c_{\text{г}} + \varepsilon_{\text{в}}c_{\text{в.п}} + \frac{2\sqrt{\lambda_{\text{п}}c_{\text{п}}\rho_{\text{п}}l_{\text{п}}}}{m\rho_{\text{у}}\sqrt{\pi\omega}}\right];$$

$\varepsilon_{\text{в}}$– количество воды, поступающее в зону горения за единицу времени на единицу сгоревшей массы угля; $l_{\text{п}}$ – длина зоны прогрева; λ, c, ρ – теплопроводность, теплоемкость, плотность соответственно; индексы п, у, в, н – порода, уголь, вода, начальная.

Безусловно, выбранное нами $l_{\text{п}} = \text{const}$ является допущением. Поскольку для неустановившегося во времени прогрева пласта это значение будет меньше, чем в стационарном случае, данная условность учитывает максимальные теплопотери из зоны прогрева.

В случае исследования режимов воспламенения на неподвижной границе ($\omega = 0$), когда тепловой поток $f(\Theta_s)$ есть нелинейная функция, для температуры горения решение нелинейного уравнения Вольтерра при помощи метода двухсторонних приближений показано в работе [6]. Решение задачи о тепловой волне перед нагретой поверхностью, движущейся с постоянной скоростью, для стационарного случая было получено Герцем.

В случае диффузионного режима горения и линейной зависимости функции $f(\Theta_s)$ от Θ_s возможно аналитическое решение соответствующего операторного уравнения Вольтерра второго порядка.

Для решения задачи применялось преобразование Лапласа [3].

Распределение температуры в угольном пласте

$$\Theta(\tau, \xi) = \int_0^{\tau}\Theta_s(\tau - \tau_*)\frac{\xi\exp\left[-\dfrac{(\xi + \omega\tau_*)^2}{4a_{\text{у}}\tau}\right]}{2\sqrt{4a_{\text{у}}\tau}\sqrt{(\tau - \tau_*)^3}}d\tau_*.$$

Зависимость для определения температуры горения

$$T_s = T_x\big|_{\xi=0} = T_{\text{н}} + \frac{K}{P}\left\{1 + \gamma\,\text{erfc}\left(\frac{z}{\gamma+1}\right) - \right.$$

$$\left. - (\gamma+1)\text{e}^{-z^2/(\gamma+1)^2}[1 - f(z)]\right\},$$

где $f(z) = [1 - \text{e}^{z^2}\,\text{erfc}z]$ – табулированная функция; $z = \dfrac{\omega}{2\sqrt{a_{\text{у}}}}(1+\gamma)\sqrt{\tau}$; $\gamma = \dfrac{c_{\text{у}}}{2D}$;

$P = c_{\text{у}} + D.$

На рис.1 показано влияние водопритока и теплоты сгорания угля на температуру горения. Распределение температуры в угольном пласте в стационарном режиме

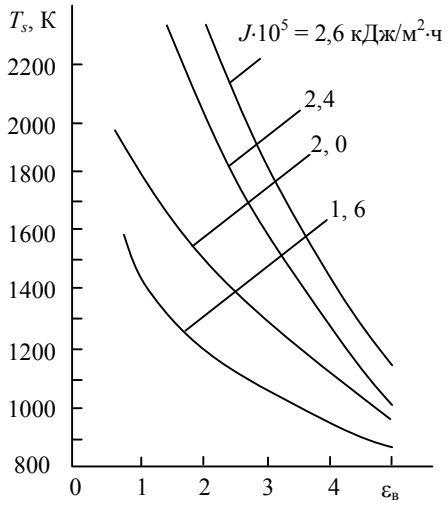


Рис.1. Зависимость температуры горения T_s от водопритока $\varepsilon_в$ для различной теплоты сгорания угля J

$$\Theta(\xi, \infty) = \Theta_s \, e^{-\frac{\omega}{a_y}\xi}.$$

Практически время выхода процесса на стационарный режим определяется соотношением между скоростью распространения температурной волны и линейной скоростью распространения фронта горения:

$$\tau = \frac{(3{,}2)^2 a_y}{\omega^2} \approx \frac{10 a_y}{\omega^2}.$$

Специфика постановок задач сопряженного теплообмена в канале и зоне обрушенных пород заключается в изменяющейся протяженности рассматриваемых коллекторов со стороны входных условий.

Оценка теплопотерь в канале газификации была выполнена в работе [5]. Получены аналитические зависимости для удельного теплового потока в породный массив, температуры газа и пород.

Безразмерная температура газа

$$\Theta = \operatorname{erfc}\left[\frac{K(x+\omega\tau)}{2\sqrt{\tau - \dfrac{x+\omega\tau}{\omega+u}}}\right].$$

Количество тепла, выносимое газом и затраченное на прогрев пород,

$$Q_г = c_г \rho_г \omega m (T_г - T_н) \int_0^\tau \operatorname{erfc}\left[\frac{K\omega}{2}\sqrt{\tau_*}\right] d\tau_*;$$

$$Q_п = c_г \rho_г \omega m (T_г - T_н) \int_0^\tau \operatorname{erfc}\left[\frac{K\omega}{2}\sqrt{\tau_*}\right] d\tau_*.$$

Температурные поля в породном массиве и в выгорающем канале при $y = 0$ в системе координат, связанной с фронтом горения, а также зависимость температурного режима от мощности пласта и скорости горения, влияющая на экономические показатели и выбор технологических решений, показаны на рис. 2, 3, 4.

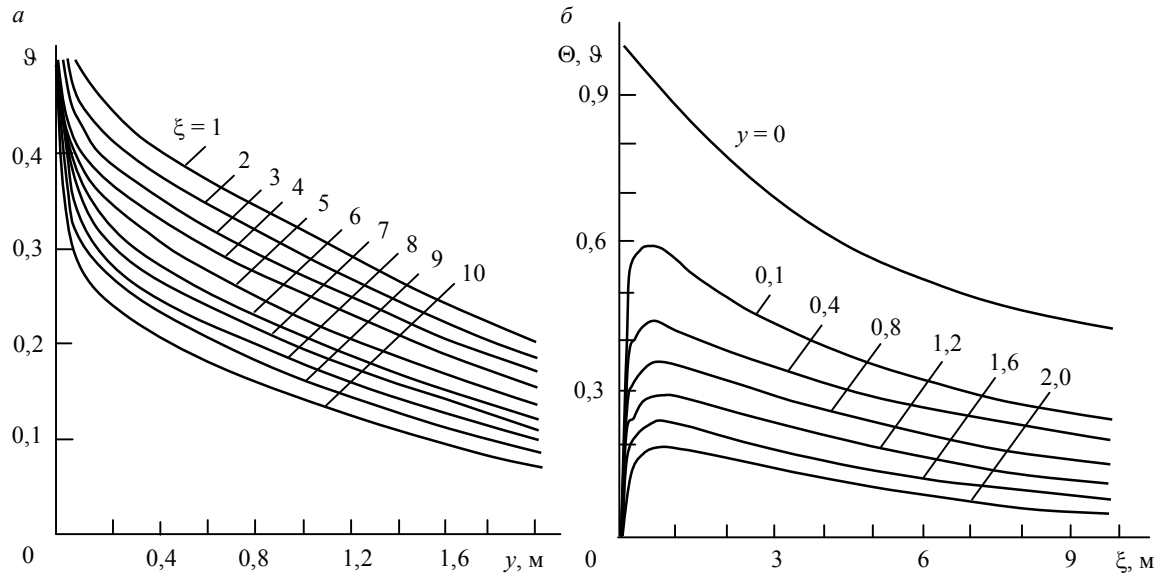


Рис.2. Температурные поля в породном массиве (*а*) и выгорающем канале (*б*)

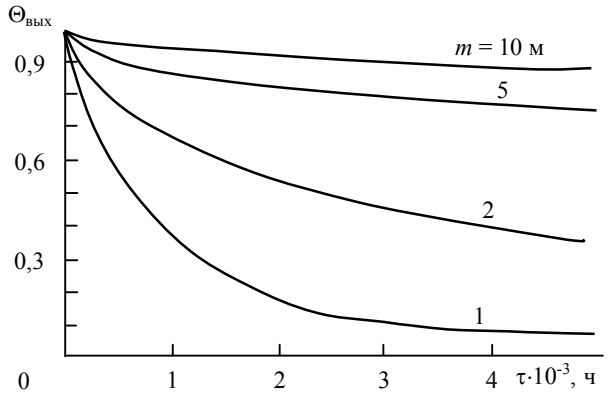


Рис.3. Влияние мощности угольного пласта на температуру газа на выходе из канала

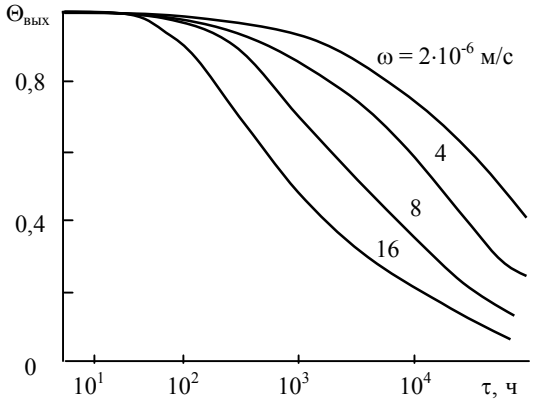


Рис.4. Изменение температуры энергоносителя на выходе из канала

График зависимости температуры газа от времени на выходе из канала (см. рис.2) также позволяет оценить избыточное количество тепла, выносимое газом $Q_г$, и количество тепла, затраченное на прогрев пород $Q_п$, по величине площади под соответствующими кривыми.

Основные потери физического тепла выходящего газа происходят в постоянно увеличивающейся зоне обрушения и расслоения породной толщи над отрабатываемым угольным пластом. Последующее их извлечение с помощью циркуляционной системы, а для глубоких горизонтов и геотермальное тепло, влияют на экономические и энергетические показатели системы.

Поскольку реальные процессы в анизотропных гетерогенных системах очень сложны, естественным допущением при постановке задач теплообмена является замена реальной среды моделью с периодической структурой из элементов классической формы. Система уравнений, описывающая нестационарный теплообмен при фильтрации газа и теплоносителя в проницаемой среде в таких условиях, включает уравнение конвективного переноса для газообразной фазы с внутренним источником тепла и дифференциальное уравнение теплопроводности для твердых тел простейшей формы (шары, пластины). На границе раздела сред ставятся граничные условия I или III рода, в зависимости от соотношения чисел Био (Bi) и Нуссельта (Nu). В центре элементов среды – условие симметрии.

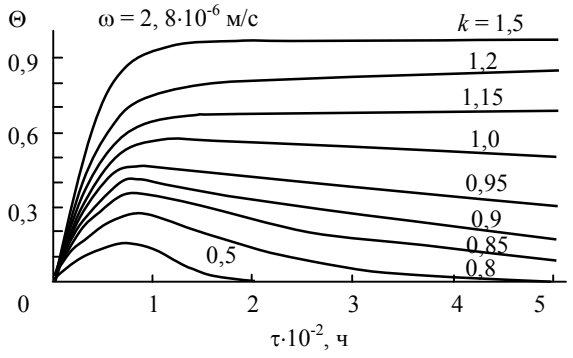


Рис.5. Изменение температуры газа на выходе из системы при различных значениях параметров обрушения

Наиболее перспективным для решения подобных задач является метод эквивалентного уравнения теплопроводности на основе дифференциальной аппроксимации интеграла Дюамеля [6]. Применение метода позволило получить аналитические зависимости для анализа теплового режима зоны обрушения и расслоения породной толщи над отрабатываемым угольным пластом [1].

В частности, выражение для температуры газа на выходе из зоны обрушения имеет вид

$$\Theta(0, \mathrm{Fo}^*) = \Theta_{\text{вых}} = 1 - \frac{1}{2}\left\{\operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2}\left(\sqrt{k} - \frac{1}{\sqrt{k}}\right)\sqrt{\frac{A}{B}\mathrm{Fo}^*}\right] + \right.$$

$$\left. + \exp\left(\frac{A}{B}\mathrm{Fo}^*\right)\operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2}\left(\sqrt{k} + \frac{1}{\sqrt{k}}\right)\sqrt{\frac{A}{B}\mathrm{Fo}^*}\right]\right\},$$

где $k = \dfrac{u}{\omega A G}$.

График этой зависимости представлен на рис.5. Значения A, B, G и других коэффициентов для различных элементов среды и граничных условий даны в работе [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дядькин Ю.Д.* Геотермальная теплофизика / Ю.Д.Дядькин, С.Г.Гендлер, Н.Н.Смирнова. СПб: Наука, 1993. 256 с.

2. *Дядькин Ю.Д.* Технология термохимической переработки угольных пластов в комплексе с извлечением геотермальной энергии / Ю.Д.Дядькин, В.Б.Соловьев, Н.Н.Смирнова // Проблемы геотермальной энергии. 1993.

3. *Лаврентьев М.А.* Методы теории функций комплексного переменного / М.А.Лаврентьев, Б.В.Шабат. М.: Наука, 1965. 678 с.

4. Патент № 2012791 РФ. Способ подземной газификации мощных угольных пластов / Ю.Д.Дядькин, Н.Н.Смирнова, В.Б.Соловьев, Т.В.Попова. Опубл. 15.05.94. Бюл. № 9.

5. *Смирнова Н.Н.* Оценка теплопотерь в канале газификации / Н.Н.Смирнова, В.Б.Соловьев // Физические процессы горного производства / Ленинградский горный ин-т. Л., 1982. Вып.12.

6. *Смирнова Н.Н.* Решение уравнений переноса тепла при фильтрации методом сведения к эквивалентному уравнению теплопроводности // Физическая гидродинамика и теплообмен: Сб науч. тр. / ИТФ СО АН СССР. Новосибирск, 1978. С.61-68.

УДК 539.3

В.В.ТАРАБАН
Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)

О ЗАВИСИМОСТИ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ОТ РАЗМЕРОВ ТРЕЩИНЫ В МАТЕРИАЛЕ

Исследуется задача об ударном нагружении материала с трещиной. При помощи структурно-временного критерия разрушения получены выражения для динамической вязкости разрушения. Установлено, что временные диаграммы динамической вязкости разрушения качественно зависят от размеров трещины.

The problem of dynamic loading of a material with the crack is investigated. Expressions for dynamic fracture toughness by means of incubation-time criterion were received. I was shown that the diagrams of dependence of dynamic fracture toughness on time to fracture change qualitatively with the length of crack.

Принято считать, что наблюдаемые в экспериментах эффекты немонотонности динамической вязкости разрушения [2, 3] связаны с изменением механических свойств материала при высоких значениях интенсивности и скорости внешнего нагружения (переход материала в вязкоупругое состояние). В настоящей работе предлагается аналитический способ определения динамической вязкости разрушения. Эффект немотонности динамической вязкости разрушения зависит от размеров трещины при условии, что материал сохраняет свои упругие свойства вплоть до момента разрушения.

Рассматривается задача о внезапном нагружении нормальным давлением поверхности прямолинейной трещины длиной $2a$. Граничными условиями на линии $y=0$ будут

$$\sigma_{yy}(x,0,t) = -pH(t) \text{ при } |x| < a;$$

$$\tau_{xy}(x,0,t) = 0 \text{ при } 0 < |x| < \infty;$$

$$V(x,0,t) = 0 \text{ при } |x| > a,$$

где $p = \text{const}$; $H(t)$ – функция Хевисайда.

На бесконечном удалении от трещины выполняются следующие условия:

$$U(x,y,t) \to 0, V(x,y,t) \to 0 \text{ при } x^2 + y^2 \to \infty.$$

Компоненты перемещения и тензора напряжений могут быть представлены через две скалярные функции $\phi(x,y,t)$ и $\psi(x,y,t)$, удовлетворяющие волновым уравнениям

$$c_1^{\,2}\Delta\phi = \frac{\partial^2\phi}{\partial t^2},\ c_2^{\,2}\Delta\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}$$

так, что

$$U = -\frac{\partial\phi}{\partial x} + \frac{\partial\psi}{\partial y},\ V = -\frac{\partial\phi}{\partial y} - \frac{\partial\psi}{\partial x};$$

$$\sigma_{xx} = -\rho c_1^{\,2}\Delta\phi + 2\rho c_2^{\,2}\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial\psi}{\partial x} + \frac{\partial\phi}{\partial y}\right);$$

$$\sigma_{yy} = -\rho c_1^{\,2}\Delta\phi - 2\rho c_2^{\,2}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial\psi}{\partial y} - \frac{\partial\phi}{\partial x}\right);$$

$$\tau_{xy} = -\rho c_1^{\,2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + 2\frac{\partial^2\phi}{\partial x\partial y}\right),$$

где Δ – оператор Лапласа; c_1 и c_2 – скорость продольных и поперечных волн соответственно; ρ – плотность материала.

Воспользуемся некоторыми результатами [6]. Тогда задача сводится к решению интегрального уравнения

$$F(\xi,\overline{p}) - \int_0^1 F(\eta,\overline{p})L(\xi,\eta,\overline{p})d\eta = \sqrt{\xi}$$

$$(0 \le \xi,\eta \le 1) \qquad (1)$$

с ядром

$$L(\xi,\eta,\bar{p}) = \frac{\sqrt{\xi\eta}}{(1-c^2)} \times$$

$$\times\left[\int_0^\infty w(z,\bar{p})J_0(z\eta)J_0(z\xi)dz - m\bar{p}^2 I_0(n\bar{p}\xi)K_0(n\bar{p}\eta)\right],$$

где $J_0(z)$ – функция Бесселя первого рода нулевого порядка; $I_0(z)$ и $K_0(z)$ – модифицированные функции Бесселя нулевого порядка первого и второго рода соответственно;

$$w(z,\bar{p}) = z\left(1-c^2+\frac{m\bar{p}^2}{1+n^2\bar{p}^2}\right)+$$

$$+\frac{1}{2\bar{p}^2}\left(4z^2\sqrt{z^2+\bar{p}^2}-\frac{(2z^2+\bar{p}^2)^2}{\sqrt{z^2+c^2\bar{p}^2}}\right);$$

$$c = c_2/c_1;\ \bar{p} = pa/c_2;$$

$$m = \frac{3c^4-4c^2+3}{4};\ n = \frac{5c^6-6c^4+2c+1}{8m}.$$

Коэффициент интенсивности напряжений определяется в виде

$$K_I(\bar{t}) = g(\bar{t})p\sqrt{\pi a}, \qquad (2)$$

где $\bar{t} = tc_2/a$; $g(\bar{t})$ – оригинал функции $\frac{F(1,\bar{p})}{\bar{p}}$;

$$\frac{F(1,\bar{p})}{\bar{p}} = \int_0^\infty e^{-\bar{p}\bar{t}}g(\bar{t})d\bar{t}. \qquad (3)$$

Решение интегрального уравнения (1) осуществлялось численно. Численное обращение преобразования Лапласа (3) проводилось методом Беллмана [1].

Для анализа условий разрушения в вершине трещины воспользуемся структурно-временным критерием разрушения [4]

$$\int_{t-\tau}^{t} K_I(s)ds \le K_{Ic}\tau, \qquad (4)$$

где τ – структурное время разрушения; K_{Ic} – статическая вязкость разрушения.

Вычислим динамическую вязкость разрушения (критическое значение коэффициента интенсивности напряжений, инициирующее разрушение материала в момент времени t_C):

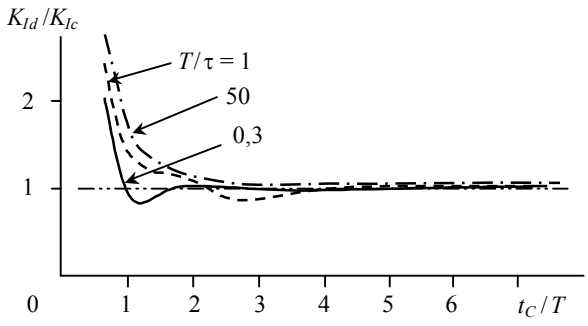
$$K_{Id} = g(t_C c_2/a)p_C\sqrt{\pi a}.$$

Минимальная разрушающая нагрузка p_C определяется подстановкой зависимости (2) в критерий (4) при условии достижения в последнем равенства. В результате получаем выражение для динамической вязкости разрушения

$$K_{Id} = K_{Ic}\left[\frac{T}{\tau}\int_{(t_C-\tau)/T}^{t_C/T}\frac{g(s)}{g(t_C/T)}ds\right]^{-1}, \qquad (5)$$

где T – характерный размер задачи (время пробега волны на расстояние половины длины трещины), $T = a/c_2$.

Результаты расчетов зависимости динамической вязкости разрушения от времени до разрушения по формуле (5) для высокопрочной стали ($\nu = 0{,}29$; $\tau = 7$ мкс, $c_1 = 6$ мм/мкс, $K_{Ic} = 47$ МПа·м$^{1/2}$) представлены на рисунке. Очевидно, если размер задачи T сравним по величине со структурным временем разрушения (рассмотрены случаи $T/\tau = 0{,}3$ и $T/\tau = 1$), имеет место заметный эффект немонотонности динамической вязкости разрушения. В этом диапазоне длин трещин разрушение возможно при значениях коэффициента интенсивности напряжений, меньших статической вязкости разрушения. Данная диаграмма зависимости динамической вязкости разрушения от времени до разрушения качественно и по порядку чисел совпадает с экспериментальной диаграммой [2]. С увеличением T/τ немоно-



Зависимость динамической вязкости разрушения от времени до разрушения

тонность динамической вязкости разрушения постепенно сглаживается. Если размер задачи много больше структурного времени разрушения (рассмотрен случай $T/\tau = 50$), то диаграммы $K_{Id} = K_{Id}(t_C/T)$ практически не отличаются от классических диаграмм [5], для которых справедлива эмпирическая формула К.Рави-Чандара и В.Кнаусса: $K_{Id} = K_{Ic} + \frac{C}{t_C^2}$.

Таким образом, проведенный анализ позволяет сделать вывод, что динамическая вязкость разрушения зависит не только от механических свойств материала, но и от геометрических параметров конкретной задачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bellman R.* Numerical inversion of the Laplace transform / R.Bellman, R.Kalaba, J.Lockett. Amsterdam, 1966. 249 p.

2. *Kalthoff J.F.* Fracture behavior under high rates of loading // Engng. Fract. Mech. 1986. Vol.23. P.289-298.

3. *Knauss W.G.* Fundamental problems in dynamic fracture // Adv. Fracture Res.: Proc. 6th ICF / S.R. Vallury. Oxford. N.Y. 1984. Vol.1. P.625-652.

4. *Petrov Y.V.* On the modeling of fracture of brittle solids / Y.V.Petrov, N.F.Morozov // ASME J. Appl. Mech. 1994. Vol.61. P.710-712.

5. *Ravi-Chandar K.* An experimental investigation into dynamic fracture: 1. Crack initiation and arrest / K.Ravi-Chandar, W.G.Knauss // Internat. J. Fracture. 1984. Vol.25. P.247-262.

6. *Sih G.C.* Impact response of a finite crack in plane extension / G.C.Sih, G.T.Embley, R.S.Ravera // Int. J. Solids Structures. 1972. Vol.8. P.977-993.

УДК 537.538

В.Л.ФЕДОРОВ, А.П.МЕЗЕНЦЕВ,
А.С.МУСТАФАЕВ
Санкт-Петербургский государственный
горный институт (технический университет)

ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ПО СКОРОСТЯМ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

Решено кинетическое уравнение для ионов при движении в собственном газе. Показано, что распределение ионов по скоростям существенно отличается от равновесного (максвелловского). Зондовым методом исследована функция распределения ионов по скоростям в низкотемпературной плазме гелия.

Kinetic equation for motion of ions in their own gas has been solved. The ion velocities distribution is shown to differ considerably from the equilibrium (Maxwellian) distribution. The probe technique was used to study the ion velocities distribution function in low-temperature helium plasma.

Функция распределения ионов по скоростям представляет интерес по многим причинам, среди которых следующие: вопросы изучения плазмохимических реакций, идущих с участием ионов; определение подвижности ионов в плазменном объекте; процессы нагрева нейтрального компонента плазмы и др. Среди технических применений, стимулирующих интерес к изучению функции распределения ионов, отметим обработку ионами поверхности изделий, предпринимаемую с целью тонкой ее очистки, а также технологии создания рельефов на поверхности изделий за счет избирательного травления (распыления) при бомбардировке потоками ионов. В настоящей работе приводятся результаты расчетов и экспериментального определения функции распределения ионов в гелиевой плазме зондовым методом.

Распределение ионов по скоростям при движении в собственном газе. Механизмы взаимодействия ионов с остальными компонентами низкотемпературной плазмы в настоящее время достаточно хорошо изучены [2]. Установлено, что доминирующим процессом столкновения при движении иона в собственном газе является резонансная перезарядка, при которой во время столкновения ион за счет туннельного эффекта передает атому свой заряд, но не импульс и не энергию. Таким образом, движение иона в собственном газе носит эстафетный характер (эффект Сены [4]).

Имея в виду основной механизм взаимодействия ионов с нейтральными атомами, рассмотрим установившееся распределение по скоростям при следующих предположениях:1) атомы газа движутся в соответствии с законом Максвелла; 2) движение ионов происходит в собственном газе при низком давлении последнего; 3) доминирующим процессом, определяющим распределение ионов по скоростям, является резонансная перезарядка. В стационарной и однородной плазме при сделанных предположениях уравнение Больцмана имеет вид

$$\frac{e\vec{E}}{m}\vec{\nabla}_v n_i f_i(\vec{v}_i) = S_i(\vec{v}_i),$$

где e, m – заряд и масса иона; $\vec{E}$ – напряженность электрического поля; $\vec{v}_i, n_i(\vec{r}_i)$ – скорость и концентрация ионов соответственно; $f_i(\vec{v}_i)$ – функция распределения ионов по скоростям; $S_i(\vec{v}_i)$ – интеграл столкновений.

Учитывая, что возникший в результате перезарядки ион имеет скорость атома, с которым произошло столкновение, определим интеграл столкновений:

$$S_i(\vec{v}_i) = n_a f_a(\vec{v}_i) k_{ai} - n_i f_i(\vec{v}_i) k_{ia},$$

где f_a – функция распределения атомов по скоростям; n_a, n_i – концентрации атомов и ионов соответственно; k_{ai}, k_{ia} – соответственно средние числа столкновений атома с ионом и иона с атомом, приводящие к перезарядке в единицу времени,

$$k_{ai} = n_i \int_{\vec{v}} \sigma(v_r) v_r f_i(\vec{v}_i) d\vec{v}_i;$$

$$k_{ia} = n_a \int_{\vec{v}} \sigma(v_r) v_r f_a(\vec{v}_a) d\vec{v}_a;$$

$\sigma(v_r)$ – сечение перезарядки; v_r – модуль относительной скорости иона и атома.

Сечение перезарядки будем считать постоянным, что приближенно выполняется. Так, например, в интересующем нас диапазоне энергий 0,1-0,3 эВ для гелия сечение перезарядки изменяется от $3{,}7 \cdot 10^{-15}$ до $3{,}5 \cdot 10^{-15}$ см^2, т.е. менее чем на 6 % [2].

Рассмотрим такие условия движения ионов, когда скорость, приобретаемая ими на средней длине свободного пробега, существенно больше средней скорости атомов: $kT_a << \dfrac{eE}{\sigma n_a}$. В этом случае можно полагать, что относительная скорость ион-атом определяется только скоростью иона. Последняя имеет только одну составляющую вдоль направления $\vec{E}$. Допустим далее, что частота межатомных столкновений в единице объема плазмы значительно больше частоты ион-атомных столкновений, т.е. $\langle v_a \rangle n_a \sigma_{\text{упр}} >> \langle v_i \rangle n_i \sigma$, что позволяет использовать для атомов равновесное распределение Максвелла, но накладывает ограничение на степень ионизации. При сделанных предположениях и с учетом поведения функции распределения для $\vec{v}_i \to \infty$ решение кинетического уравнения Больцмана имеет вид

$$f_i(\vec{v}_i) = A e^{-\beta(v_i^2) + (\beta - \alpha) v_{iz}^2} \operatorname{erfc}(\sqrt{\beta - \alpha} v_{iz}),$$

где A – нормировочный множитель; v_i – модуль скорости иона; v_{iz} – проекция скорости иона на направление напряженности электрического поля; $2\alpha = \dfrac{m}{eE_z} n_a \sigma$; $\beta = \dfrac{m}{2kT_a}$, $\beta >> \alpha$.

Интегрируя по угловым координатам, получаем функцию распределения ионов по модулю скорости:

$$f_i(|\vec{v}|) = B v_i e^{-\alpha v_i^2} Ds(x = \sqrt{\beta - \alpha} v_i),$$

где B – нормировочная постоянная; $Ds(x) = e^{-x^2} \int_0^x e^{t^2} dt$ – интеграл Досона [5].

Видно, что распределение ионов по модулю скорости (далее – распределение Досона) существенно отличается от известного равновесного распределения Максвелла.

На рис.1 приведены графики распределений Максвелла и Досона. Можно заметить, что для распределения Досона число частиц в области больших и малых энергий значительно больше, чем для равновесного распределения.

Измерения функции распределения ионов по скоростям проводились в разрядной трубке круглого сечения диаметром 3 см. Для измерений использовался плоский односторонний зонд, выполненный из молибдена в виде диска диаметром 0,6 мм. Зонд располагался на осевой линии разрядной трубки. Нормаль к коллекторной поверхности зонда ориентировалась по оси разрядной трубки. Разрядная трубка заполнялась спек-

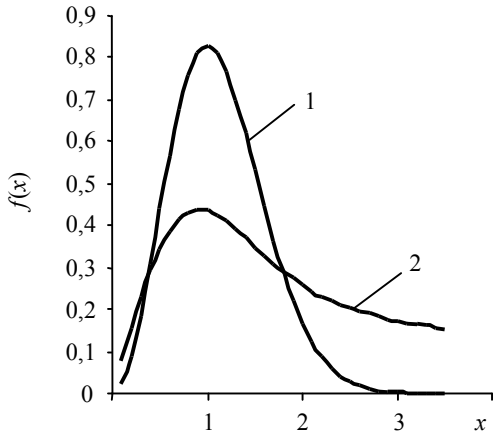


Рис.1. Функции распределения Максвелла (1) и Досона (2)
$x = v_i / v_{\text{нв}}$, $v_{\text{нв}}$ – наиболее вероятная скорость иона

трально-чистым гелием при давлении 0,5 Тор. Сила разрядного тока составляла 0,2 А. Измерение второй производной зондового тока по потенциалу зонда проводилось на установке, аналогичной описанной в работе [3].

На рис.2 представлена регистрограмма второй производной зондового тока по потенциалу зонда I''_U. В области отрицательных потенциалов зонда зависимость, как известно, определяется электронной составляющей зондового тока и пропорциональна функции распределения электронов по скоростям [1]. В области положительных потенциалов зависимость определяется как ионной, так и электронной составляющей зондового тока. В этой области можно выделить три участка: первый – (0-0,7) В – наблюдается минимум, расположенный при +0,3 В; второй – (0,7-4) В – вторая производная практически постоянна и мало отличается от нулевого значения; третий – (>4 В) – I''_U монотонно растет.

Так как при измерениях использовался плоский зонд, для которого при положительных потенциалах зонда вторая производная для электронной составляющей зондового тока должна равняться нулю, то первый участок можно, по-видимому, связать с распределением по скоростям ионов гелия [Там же]. Для второго участка величины второй производной как ионной составляющей, так и электронной практически равны нулю. На третьем участке в призондовом слое или на поверхности зонда идут вторичные процессы, что вызывает монотонный рост второй производной.

Если исходить из предположения, что при положительном потенциале зонда в диапазоне потенциалов (0-0,75) В вторая производная зондового тока по потенциалу зонда определяется только током ионов, то становится возможным как определение распределения ионов по скоростям, так и сравнение экспериментальных концентраций ионов и электронов за счет обработки соответствующих участков зависимости I''_U.

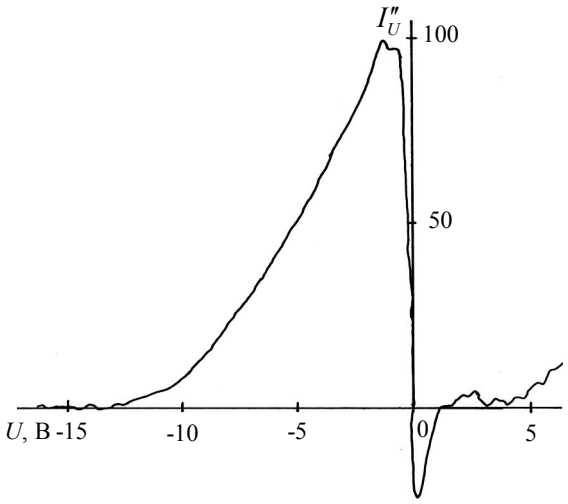


Рис.2. Вторая производная зондового тока I''_U в плазме положительного столба гелиевого разряда низкого давления при токе разряда I_p = 0,2 *А*, p_{He} = 0,5 Тор

Как известно, в положительном столбе электрического разряда концентрации электронов и ионов практически равны, и поэтому сравнение концентраций, полученных при обработке экспериментальной кривой I''_U, является одним из критериев достоверности приведенной выше интерпретации. В выполненных исследованиях различие в концентрациях не превышало 10 %, что, с учетом погрешности зондовых измерений, является удовлетворительным результатом.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Демидов В.И.* Зондовые методы исследования низкотемпературной плазмы / В.И.Демидов, Н.Б.Колоколов, А.А.Кудрявцев. М.: Энергоатомиздат, 1996. 229 с.

2. *Мак-Даниель И.* Подвижность и диффузия ионов в газах / И.Мак-Даниель, Э.Мезон. М.: Мир, 1976. 422 с.

3. *Мезенцев А.П.* Измерение интеграла электрон-атомных столкновений в низкотемпературной гелевой плазме / А.П.Мезенцев, Ю.Л.Степанов, В.Л.Федоров // ЖТФ. 1997. Т.67. № 4. С.19-24.

4. *Сена Л.А.* Явление эстафетного переноса электрических зарядов в газах. Открытие № 352 от 14.07.1968.

5. *Lohmander B.* Table of the function $y = e^{-x^2}\int_0^x e^{t^2} dt$ / B.Lohmander, S.Rittster // Kungl. Fysiorg. Sollsk. Lund. Forh. 1958. 28. P.45-52.

УДК 622.2

З.З.ШАРАФУТДИНОВ
ОАО «Гипротрубопровод», г.Москва

ДИАЛЕКТИЧЕСКАЯ ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СИЛАМИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СОСТОЯНИЕ ВОДЫ

Дисперсионные силы находятся в антагонистических отношениях с химическими, которые, в свою очередь, могут находиться в синергетических или в антагонистических отношениях с силами электрической природы. Вследствие борьбы и единства этих сил в природе существуют соединения включения (растворы внедрения, клатраты). Наиболее ярко проявление диалектической взаимосвязи трех сил реализуется в воде. Вода существует в атомном, ионном, молекулярном и металлическом состоянии. В жидком виде вода существует в виде динамического раствора внедрения, который постоянно образуется и постоянно разрушается.

Dispersion of forces are in the antagonistic relations with chemical, which, in turn can are in synergetic or in the antagonistic relations with forces of an electrical nature. Owing to struggle and the unities of these forces in a nature exist connections of inclusion (solutions of introduction, clathrates). The display of dialectic interrelation of three forces is brightest are realized in water. Water exists nuclear ion, molecular and metal condition. In a liquid kind water exists as a dynamic solution of introduction, which is constantly formed and constantly broke.

Мир состоит из материи. Материя существует в виде вещества и полей. На Земле поле – это разреженный вид материи, а вещество – концентрированный. Материя вещества дискретна, ее элементарными частицами являются нейтрон, протон и электрон. Сильными ядерными взаимодействиями нейтроны и протоны агрегируются в атомные ядра. Электрическими и слабыми ядерными взаимодействиями электроны и ядра агрегируются в атомы. Атом является элементарной частицей химического элемента. Атомы химическими (валентными) силами агрегируются в молекулы. Макроскопические молекулы называются кристаллами. Молекула является элементарной частицей химического вещества. В зависимости от размера молекулы вещества можно разделить на молекулярные и кристаллические. Вещества, имеющие кристаллическую структуру, делятся на атомные, ионные и металлические. Все эти вещества характеризуются действием различных сил [3].

В молекулярных веществах между элементарными частицами действуют дисперсионные силы. Они называются также ван-дерваальсовыми или лондоновскими силами. Они небольшие, пропорциональны массе атомов, центрально-симметричны, универсальны и аддитивны. При агрегировании атомов в молекулы или кристаллы дисперсионные силы складываются и пропорциональны величине молекулы. Действие дисперсионных сил сводится к созданию максимальной упаковки частиц.

В атомных веществах между элементарными частицами действуют ковалентные связи. Они жестко ориентированы в пространстве, агрегируют атомы в объемные структуры, требуют от связываемых ими частиц определенной взаимной ориентации. Они препятствуют плотной упаковке атомов при полной реализации дисперсионных сил. Поскольку дисперсионные связи универсальны и действуют между любыми частицами, это приводит к тому, что они состоят в антагонистических отношениях с химическими связями. В результате этого упрочнение химических связей ослабляет дисперсионные силы, а упрочнение дисперсионных – ковалентные. Поэтому дисперсионные силы препятствуют структурированию вещества.

В ионных веществах элементарные частицы связаны электростатическими силами, которые по характеру находятся между дисперсионными и ковалентными. Они универсальны, действуют в отличие от дисперсионных только между разноименно заряженными частицами. Одноименно заряженные частицы, напротив, отталкиваются. Таким образом, универсальность электростатических сил имеет определенное ограничение. Электростатические силы, как и дисперсионные, аддитивны, т.е. пропорциональны величине заряда, но, как и химические, обладают насыщаемостью, так как положительные и отрицательные заряды взаимно уничтожаются.

Электростатические силы центрально-симметричные и не требуют взаимной ориентации связываемых ими частиц. Но если взаимодействуют электрические диполи, квадруполи и другие многополюсные частицы, то электростатические силы требуют от них определенной взаимной ориентации, т.е. вызывают, как и химические силы, структурирование вещества. Электростатические силы от разноименно заряженных частиц требуют максимально плотной упаковки, но от одноименно заряженных частиц – максимального взаимного удаления (разрыхления упаковки), как и ковалентные.

Таким образом, электростатические силы иногда состоят с дисперсионными и ковалентными в синергических, а в некоторых случаях в антагонистических отношениях. Результирующее действие электростатических сил сводится к созданию наиболее плотной упаковки частиц при равномерном распределении зарядов в веществе. В заключение следует напомнить, что вещества макроскопически электронейтральны, т.е. сумма положительных и отрицательных микрозарядов равна.

В металлических веществах положительные ионы связываются находящимися между ними электронами, электрическими силами. Положения электронов в металле не фиксированы. Электрические силы между положительными ионами в металлах центрально-симметричные, поэтому они относительно плотные, пластичные и низкоплавкие. Металлическое строение будут иметь все вещества, состоящие из больших ионов и эквивалентных по заряду элементарных электрических частиц с противоположным знаком, если положение последних не фиксировано.

Кроме дисперсионных, электростатических и металлических сил между некоторыми молекулами могут образоваться водородные связи. Водородная связь является частным случаем донорно-акцепторной связи. Акцептором электронов в ней является частично протонизированный атом водорода, а донором – атом, имеющий неподеленную электронную пару.

Водородные связи являются химическими и по характеру находятся между электростатическими и ковалентными. В зависимости от условий, водородные связи между молекулами могут изменяться от слабых и мягких электростатических (диполь-дипольных) до прочных и жестких ковалентных. Водородные связи находятся в антагонистических отношениях с дисперсионными, а с электростатическими, в зависимости от условий, – то в синергических, то в антагонистических отношениях.

В реальных веществах существуют все четыре вида межмолекулярных сил [3]. Доля каждого из них в зависимости от природы молекул и условий изменяется от 0 до 1. Если преобладает один вид сил, а тремя другими видами можно пренебречь, то получится один из рассмотренных выше четырех крайних типов веществ. Крайний тип вещества является абстракцией – пределом реального вещества, когда учитывают только один вид межмолекулярных сил, а тремя другими пренебрегают. В молекулярных веществах признают только дисперсионные силы, в атомных – ковалентные, в ионных – электростатические, в металлах – металлические.

В реальных веществах все четыре типа межмолекулярных сил находятся в диалектической взаимосвязи. Все межчастичные силы в конечном счете вызывают агрегацию атомов. Дисперсионные силы вызывают только конденсацию или уплотнение вещества, без создания какой-либо структуры.

Напротив, все другие силы структурируют атомы в агрегаты. Атомы агрегируются в молекулы или в координационные соединения. Образование макромолекул является полимеризацией. Иногда образованию макромолекул предшествует образование микромолекул, которые называют мономерами. Поэтому все полимеризации делятся на атомные и молекулярные. В свою очередь, атомная полимеризация, в зависимости от вида вызвавшей ее силы, может быть ковалентной, ионной и металлической.

В реальных веществах особняком стоят дисперсионные силы. Они в расчете на один атом небольшие, но аддитивные и не зависят от возникновения между атомами других сил. Их стремление к созданию плотных упаковок приводит к образованию невалентных, клатратных соединений (соединений включения) [2, 3]. Клатраты являются представителями надмолекулярных образований, которые определяют соединения, образованные включением молекул одного сорта (гостей) в полости каркаса из молекул другого сорта, или в полость одной большой молекулы (хозяев), без образования какой-либо специфической химической связи между гостем и хозяином.

На основании рассмотренных взаимосвязей между различными силами, действующими в различных веществах, определены особенности поведения воды в тех или иных термодинамических условиях.

Строение жидкой воды. Воде и ее свойствам посвящено большое число исследований [1, 4, 5]. Хорошо изучены: водяной пар, подробнейшим образом элементарная частица водяного пара, называемая молекулой воды (H_2O), многочисленные полиморфные модификации твердой воды. Жидкая вода, несмотря на огромные усилия естествоиспытателей, исследована неудовлетворительно.

В некоторой степени жидкая вода обладает свойствами всех четырех крайних типов веществ [1], и с изменением условий меняется соотношение между этими свойствами с выдвижением тех или других на передний план.

• Между молекулами воды, как и между любыми частицами, действует дисперсионная сила. Но, если бы действовала она одна, вода имела бы плотность 1800-2000 кг/м^3 и вела бы себя подобно другим веществам, близким к ней по молекулярной массе: метану, этану, кислороду, азоту, окиси углерода, аргону и др.

• Атомы кислорода и водорода сильно различаются по электроотрицательности (3,5 и 2,1), поэтому химическая связь между ними полярна. В результате этого между молекулами воды действуют электростатические силы.

• Молекула воды может дать четыре водородные связи. Поскольку водородные связи химические, то при полной их реализации вода полимеризуется (лед). Наличие в воде водородных связей придает ей свойства атомного вещества.

• С увеличением диэлектрической проницаемости среды полярность химических связей возрастает. При растворении солей в воде диэлектрическая проницаемость повышается, что ведет к увеличению степени электролитической диссоциации ($2H_2O = H_3O^+ + OH^-$). Электролитическая диссоциация придает воде свойства ионных веществ.

• Наконец, в жидкой воде имеется некоторое количество свободных протонов ($H_2O = H^+ + OH^-$), являющихся положительными элементарными электрическими зарядами. Концентрация свободных протонов возрастает при подкислении воды, с увеличением полярности связи «O–H» и с повышением давления. Электропроводность кислот и щелочей показывает, что положение протонов в воде не фиксировано – они могут свободно мигрировать в объеме. Наличие свободных элементарных электрических зарядов придает веществу металлические свойства. У чистой жидкой воды в обычных условиях ионные и металлические свойства выражены слабо, но в некоторых растворах и экстремальных условиях проявление их становится существенным.

Особое влияние на строение и свойства воды оказывают водородные связи. Поэтому остановимся на их поведении подробнее.

Прочность, жесткость и направленность водородных связей прямо пропорциональны друг другу [1, 4]. Например, отклонение от оптимального угла между связями ослабляет их и делает более гибкими (размягчает). Уменьшение прочности связей ведет к их размягчению и ухудшению пространственной фиксации, искривление связей ослабляет и ухудшает их направленность. Направленность водородных связей приводит к структурированию воды, что разрыхляет упаковку атомов и ослабляет дисперсионные связи. С другой стороны, дисперсионные связи, уплотняя упаковку атомов, мешают оптимальной для образования водородных связей ориентации молекул. Электростатические силы между молекулами воды способствуют оптимальной взаимной их ориентации, необходимой для образования водородных связей. Тепловое движение мешает образованию водородных связей. Таким образом, в чистой воде образованию водородных связей помогают электростатические силы, а мешают дисперсионные силы и тепловое движение. Образование водородной связи начинается с электростатического взаимодействия. Электростатическая связь при приближении молекул возникает мгновенно и не требует при этом от них жесткой взаимной ориентации. Водородная связь, как химическая, образуется во времени, требует предварительной активации и жесткой взаимной ориентации связываемых ею частиц.

Из четырех водородных связей, которые может реализовать молекула воды, труднее всех образовать первую, так как для этого нужно активизировать молекулу. Молекулы с одной водородной связью уже являются активированными, поэтому последующие связи образуются легче. Поскольку данная молекула воды образует водородные связи с разными соседями, то каждая активная молекула активизирует четыре соседних. В результате структурирование воды, начавшись в одной случайной точке, распространяется по объему лавинообразно, подобно разветвленной цепной реакции.

Если бы в воде полностью реализовались все водородные связи, то она, во-первых, затвердела бы, во-вторых, увеличилась в объеме (разрыхлилась). Дисперсионные силы и тепловое движение этого не позволяют. Жидкая вода плотнее твердой. Это означает, что дисперсионные силы и тепловое движение не дают полностью реализоваться водородным связям. Компромисс между дисперсными и водородными связями можно разрешить двояко: либо частично реализовать все водородные связи, либо полностью реализовать часть водородных связей. В первом случае дисперсионные связи реализуются за счет искривления слабых водородных связей, во втором – заполнением пустот свободными молекулами воды.

В связи с этим жидкая вода делится на полимерную и мономерную части. В полимерной части молекулы воды объединены между собой полноценными водородными связями в ажурную трехмерную сетку. Чтобы эту сетку не разрушили дисперсионные силы, полости в ней заполнены молекулами мономерной части воды. У полимерной части воды реализованы и водородные и дисперсионные связи; у мономерной – только дисперсионные. Энергия полимерной воды ниже мономерной, и молекулы из полостей стремятся перейти в сетку, что и происходит при удобном случае. Однако при этом уменьшается степень заполнения полостей, а дисперсионные силы переводят эквивалентное количество воды из полимерного состояния в мономерное. Таким образом, действия водородных и дисперсионных связей в жидкой воде на макроскопическом уровне компенсируются, а на микроскопическом уровне между ними идет непрерывная борьба: водородные связи разрушают дисперсионные, а дисперсионные – водородные. В результате этой борьбы непрерывно происходит полимеризация и деполимеризация, что обуславливает текучесть, диффузию, электропроводность и все остальные свойства воды. Нагревание смещает это равновесие в пользу деполимеризации.

Таким образом, чистая вода является раствором внедрения, только в нем и хозяином и гостем служит сама вода: *хозяином* – полимерная часть, *гостем* – мономерная. Молекулы воды являются плохим наполни-

телем полостей в водной сетке по двум причинам: 1) из-за полярности они определенным образом взаимно ориентируются и не могут плотно упаковаться; 2) из-за способности к образованию водородных связей рвут водную сетку. Поэтому при положительных температурах водная сетка оказывается непрочной, а вода текучей.

Замена в полостях водной сетки молекул воды на соответствующие по размеру молекулы углеводородов, за счет устранения разрушающего действия дисперсионных и химических сил, так упрочняет сетку, что она становится жесткой, а вода твердой. Примером являются газогидраты.

В случае образования водой соединений включений (газовые гидраты и т.п.), взаимодействия с атомами Si, Al, Fe, Cr и других элементов имеет место *гидратная полимеризация*. Гидратный полимер возникает в результате возрастания у воды полярности валентных связей. По мере увеличения полярности химических связей в воде поделенные электронные пары приближаются к атомам кислорода, а по мере увеличения прочности водородных связей неподеленные электронные пары удаляются от атома кислорода. Когда состояние всех четырех электронных пар атома кислорода выравнивается, происходит sp^3-гибридизация их орбиталей. При этом свойства водородных и валентных связей становятся одинаковыми, а между ними образуется прочная гидратная связь ($O^{-2} – H^{+1} – O^{-2}$). Благодаря этому в воде образуется прочная жесткая тетраэдрическая сетка из ионов кислорода, каждый из которых связан с четырьмя соседними гидратными связями. В результате вода превращается в жесткое твердое тело. Такое затвердевание воды мы называем гидратной полимеризацией. Гидратный полимер похож на атомное тело, так как его элементарными частицами являются атомы, скрепленные прочными и жесткими химическими связями, на ионное тело (атомы ионизированы и связаны электростатическими силами), на металлическое тело (протон является элементарной электрической частицей). Поэтому гидратная полимеризация – нечто среднее между атомной, ионной и металлической полимеризациями. Простейшим и наименее прочным гидратным полимером является обычный лед. В нем полной гибридизации валентных и водородных связей нет, потому что из-за отсутствия молекул наполнителей полностью не устранено действие дисперсионных связей. Водородные связи усилены только ослаблением теплового движения. Поэтому структура обычного льда, хотя и тетраэдрическая, но не идеально симметричная, как в алмазе, а несколько искажена дисперсионными силами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Зацепина Г.Н.* Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во Московского университета, 1987.

2. *Крамер Ф.* Соединения включения. М.: Мир, 1958.

3. *Некрасов Б.В.* Курс общей химии. М.: Химия, 1972.

4. *Эйзенберг Д.* Структура и свойства воды / Д.Эйзенберг, В.Кауцман. Л.: Гидрометеоиздат, 1975.

5. *Эрдеи-Груз Т.* Явление переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976.