

Министерство  
образования и науки  
Российской Федерации

# Вестник МИТХТ

3/2012

июнь

Научно-технический  
журнал

Издается с февраля 2006 г.  
Выходит один раз  
в два месяца

Учредитель  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

**Главный редактор:**  
проф. В.С. Тимофеев  
**Зам. главного редактора:**  
проф. А.К. Фролкова  
проф. В.В. Фомичев

**Редакционная коллегия:**  
доц. Р.Р. Биглов  
проф. Д.В. Дробот  
проф. В.Ф. Корнюшко  
акад. РАН Н.Т. Кузнецов  
акад. РАН А.И. Мирошников  
проф. Ю.П. Мирошников  
чл.-корр. РАН А.Н. Озерин  
проф. Л.А. Серафимов  
проф. С.М. Сухорукова  
проф. В.А. Тверской  
акад. РАН А.Ю. Цивадзе  
акад. РАН В.И. Швец  
доц. В.Д. Юловская

**Международная  
редакционная коллегия:**  
проф. К.А. Кардона  
(Carlos A. Cardona),  
Колумбия  
проф. Т. Пакканен  
(Tapani Pakkanen),  
Финляндия  
проф. А. Трохимчук  
(Andrzej W. Trochimczuk),  
Польша

## СОДЕРЖАНИЕ

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

- Алексеев Б.В.* К нелокальной теории высоко-  
температурной сверхпроводимости 3
- Захаров М.К.* О связи парового и флегмового чисел  
в процессах ректификации 22
- Носов Г.А., Попов Д.А., Казеева Н.И., Яковлев Д.С.*  
Перекристаллизация веществ с промывкой  
кристаллической фазы 25
- Серафимов Л.А., Раева В.М.* Взаимосвязь диаграмм  
изолиний скалярных свойств трехкомпонентных  
смесей 33
- Серафимов Л.А., Фролкова А.К.* Об областях  
реализации законов гетерогенного равновесия  
и закона действующих масс 39

### ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

- Артамонов А.В., Астахов В.П., Карпов В.В., Максимов  
А.Д.* Особенности импульсного фотонного отжига  
дефектов, введенных в кристаллы InSb при  
имплантации ионов  $Be^+$  46
- Богинская И.А., Гусев А.В., Дорофеев А.В., Зиновьев  
В.Г., Маилян К.А., Озерин С.А., Пибалк А.В., Рыжиков  
И.А., Седова М.В.* Электронные состояния в металло-  
полимерном композите полипарааксилитен – серебро  
*Дулина Н.А., Оболенская Л.Н., Толмачев А.В., Вовк  
О.М., Савинкина Е.В., Кузьмичева Г.М., Садовская  
Н.В., Прокудина Н.А.* Композиты из субмикронных  
сфер  $Y_2O_3$  с функциональной основой наноразмерных  
модификаций диоксида титана: получение и  
характеризация 51

### МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

- Карташов Э.М.* Тепловой удар вязкоупругих тел 63
- Toro Luis Alberto, Cardona Carlos Ariel, Pisarenko Yu.A.*  
The logistic map and the birth of period-3 cycle 71

### ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

- Дюкарев В.А., Кочаров С.А., Ходырев В.И.* Зеленая  
химия: применение возобновляемых ресурсов  
в химических процессах (проектный подход) 77
- Панова С.А., Тарасенко Р.Ю.* Решение системных  
проблем химического комплекса посредством  
применения интегрированных систем управления 90
- Чистяков Я.В., Махнин А.А., Невский А.В.* Разделение  
газопылевого потока в центробежно-инерционном  
пылеуловителе с позиций эколого-экономического  
подхода 92

**Редакция:**

Агаянц И.М.  
Наумова Ю.А.  
Семерня Л.Г.  
Середина Г.Д.

**Адрес редакции:**

119571, г. Москва,  
пр. Вернадского, 86,  
к. Л-119  
телефон: (495) 936-82-88  
e-mail: vestnik@mitht.ru

Подписано в печать  
20.06.2012 г. Формат 60x90/8.  
Бумага офсетная.  
Гарнитура Times.  
Печать офсетная.  
Уч. изд. листов 4,4.  
Заказ № 325.  
Тираж 500 экз.

Отпечатано с оригинал-макета  
в «ГЕЛИОПРИНТ»

119602, Москва, ул. акад. Анохина, 38, к. 1

**CONTENTS****THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY**

- Alexeev B.V.* On the non-local theory of the high-temperature superconductivity 3
- Zakharov M.K.* Relation between reflux ratio and vapour number in distillation processes 22
- Nosov G.A., Popov D.A., Kazeeva N.I., Yakovlev D.S.* Recrystallization of substances with crystal phase washing 25
- Serafimov L.A., Raeva V.M.* The relationship between diagrams of scalar properties isolines of ternary mixtures 33
- Serafimov L.A., Frolkova A.K.* On the regions of implementation of the heterogeneous equilibrium laws and the law of mass action 39

**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS**

- Artamonov A.V., Astakhov V.P., Karpov V.V., Maximov A.D.* Pulsed photon annealing of Be<sup>+</sup>-implanted InSb layers 46
- Boginskaya I.A., Gusev A.V., Dorofeenko A.V., Zinoviyev V.G., Mailyan K.A., Ozerin S.A., Pebalk A.V., Ryzhikov I.A., Sedova M.V.* Electron states in polyparaxylylene – silver metallopolymeric composite 51
- Dulina N.A., Obolenskaya L.N., Tolmachev A.V., Vovk O.M., Savinkina E.V., Kuzmicheva G.M., Sadovskaya N.V., Prokudina N.A.* Composites on the basis of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> submicron spheres functionalized with nanosize titania: preparation and characterization 57

**INFORMATION TECHNOLOGIES AND APPLIED MATHEMATICS**

- Kartashov E.M.* Heat stroke of viscoelastic bodies 63
- Toro Luis Alberto, Cardona Carlos Ariel, Pisarenko Yu.A.* The logistic map and the birth of period-3 cycle 71

**ECOLOGICAL AND ECONOMIC PROBLEMS OF CHEMICAL TECHNOLOGIES**

- Dyukarev V.A., Kocharov S.A., Khodyrev V.I.* Green chemistry: the use of renewable resources in chemical processes (design approach) 77
- Panova S.A., Tarasenko R.Yu.* Solving the systemic problems of the enterprises of the chemical complex by using integrated management systems 90
- Chistyakov Ya.V., Makhnin A.A., Nevsky A.V.* Gas-dust flow separation in a centrifugal inertial dust catcher in terms of ecological-economic approach 92

## К НЕЛОКАЛЬНОЙ ТЕОРИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

Б.В. Алексеев, заведующий кафедрой

кафедра Физики МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: boris.vlad.alexeev@gmail.com

**И**сследована возможность применения нелокальной физики в теории сверхпроводимости и, прежде всего, высокотемпературной сверхпроводимости. Показано, что в условиях сверхпроводимости при отсутствии образования химической связи происходит эстафетное движение солитонной системы «ион решетки – электрон». С позиции квантовой гидродинамики солитонов проблема поиска высокотемпературных сверхпроводящих материалов сводится к поиску материалов, решетки которых обеспечивают движение неразрушающихся солитонов. Такие материалы нужно специально создавать (конструировать), используя технологию создания материалов со специальным упорядоченным введением квантовых точек на основе предлагаемой теории.

The possibility of the non-local physics application in the theory of superconductivity was investigated. It is shown that under the superconducting conditions the relay motion of the soliton system («lattice ion – electron») is realized when chemical bonds are absent. In terms of quantum hydrodynamics the problem of creation of high temperature superconductors is reduced to finding materials, the lattices of which could realize the soliton motion without destruction. These materials should be created using the technology of quantum dots.

**Ключевые слова:** основания теории процессов переноса, теория солитонов, обобщенные гидродинамические уравнения, основания квантовой механики, высокотемпературная сверхпроводимость.

**Key words:** foundations of the theory of transport processes, the theory of solitons, generalized hydrodynamic equations, foundations of quantum mechanics, high-temperature superconductivity.

### Введение

Целью предлагаемой работы является исследование возможности применения нелокальной физики в теории сверхпроводимости и, прежде всего, высокотемпературной сверхпроводимости. Нелокальная физика доказала свою высокую эффективность при решении широкого спектра задач – от проблем атомной физики до космологии [1–18]. В упомянутых работах содержится не только строгая теория, но и изложение качественных аспектов теории с минимальным применением математического аппарата. Тем не менее, сделаем некоторые замечания принципиального характера.

Уравнение Больцмана «не работает» на расстояниях порядка радиуса взаимодействия частиц и, следовательно, также не может эффективно использоваться при теоретическом исследовании проблем нанотехнологии даже в рамках «правдоподобных» моделей.

В 1964 году Джон Стюарт Белл опубликовал в статье [19] неравенства, нарушение которых означало неприменимость локального статистического описания. Иначе говоря, Белл установил, что любые локальные статистические теории неизбежно приводят к противоречию с квантовой механикой Шредингера – Маделунга. Указанное утверждение проверено экспериментально [20]. Отметим, что уравнение Шредингера и его эквивалентная гидродинамическая форма Маделунга не описывают диссипативные процессы и, следовательно, не могут эффективно использоваться в нанотехнологии. Для локальных статистических теорий установлено нарушение неравенств Белла, и переход к нелокальному описанию неизбежен. Введение открытого контрольного объема для

ансамбля частиц конечного диаметра приводит к флуктуациям (пропорциональным числу Кнудсена) моментов скорости в упомянутом объеме. Этот факт приводит к радикальной реконструкции теории процессов переноса. Очевидно, указанные нелокальные эффекты могут трактоваться с позиции нарушения неравенств Белла, поскольку в нелокальной теории измерение, реализованное в элементарном контрольном объеме, влияет на измерение в соседней пространственно-временной «точке» и наоборот. Можно перечислить проблемы, в решении которых локальные статистические теории диссипативных процессов потерпели фиаско, укажем лишь некоторые из них.

Теория турбулентности, основанная на уравнениях Навье-Стокса, зашла в тупик.

В 1964 году устанавливается принципиальная неправильность локального статистического описания диссипативных процессов.

В 1982 году доказано [4], что в кинетическом уравнении Больцмана утеряны однопорядковые члены и выводится позже обобщенное нелокальное уравнение Больцмана. Тем не менее, работы в рамках локальной кинетической теории продолжаются, пока не разразилась полная катастрофа с потерей 96% материи и энергии во Вселенной.

Проблемы, с которыми сталкивается локальная релятивистская гидродинамика, в частности, нарушение принципа причинности при исследовании распространения возмущений, необходимость введения без достаточного теоретического обоснования большого числа дополнительных диссипативных членов в гидродинамические уравнения для получения соответствия решений экспериментальным дан-

ным, требуют поиска новых подходов к гидродинамическому описанию движения релятивистских систем. Современные релятивистские локальные гидродинамические теории сталкиваются со значительными трудностями. Поэтому была поставлена задача вывести обобщенное уравнение Больцмана, применимое для релятивистского случая, и соответствующую ему систему гидродинамических уравнений [3].

Унифицированная нелокальная теория работает в гигантском диапазоне характерных масштабов. Следующие выводы принципиального значения могут быть сделаны на основе обобщенной квантовой теории [10–13]:

1. Квантовая механика Маделунга эквивалентна уравнению Шредингера (УШ) и приводит к описанию эволюции квантовой частицы в форме уравнения движения Эйлера и уравнения неразрывности.

2. УШ есть следствие уравнения Лиувилля как результат локальной аппроксимации нелокальных уравнений.

3. Обобщенная больцмановская физическая кинетика доставляет строгую аппроксимацию нелокальных эффектов в пространстве и времени и после перехода к локальной аппроксимации приводит к параметру  $\tau$ , который на квантовом уровне соответствует принципу неопределенности Гейзенберга «время – энергия».

4. Обобщенные гидродинамические уравнения (ОГУ) приводят к УШ как глубокому частному случаю обобщенной больцмановской физической кинетики и, следовательно, нелокальной гидродинамики.

В последующих разделах будет сформулирована солитонная модель сверхпроводимости на основе обобщенных уравнений квантовой гидродинамики. Поэтому в наши намерения не входит обзор современного состояния теорий сверхпроводимости, основанных на использовании уравнения Шредингера. Ограничимся лишь напоминанием об экспериментальных фактах и использовании их при построении теоретических моделей.

Как известно, сверхпроводимость это, прежде всего, полное отсутствие электрического сопротивления. Явление сверхпроводимости открыто Г. Камерлинг-Оннесом (H. Kamerlingh-Onnes, 1911) при исследовании сопротивления ртути. Он обнаружил, что при охлаждении ртутной проволоки ниже критической температуры  $T_c$  (~4 К) её сопротивление скачкообразно обращается в нуль. На самом деле в любых сверхпроводниках процесс перехода из нормального состояния в сверхпроводящий режим не является моментальным и характеризуется некоторой шириной сверхпроводящего перехода  $\Delta T$ . В низкотемпературных сверхпроводниках  $\Delta T$  колеблется от 0.001 до 0.1 К. Для высокотемпературных сверхпроводников  $\Delta T$

может быть более 1 К. Нормальное состояние может быть восстановлено при пропускании через образец достаточно сильного тока или помещением его в достаточно сильное внешнее магнитное поле. Рис. 1.1 отражает эволюцию перехода в сверхпроводящее состояние в зависимости от индукции магнитного поля. До недавнего времени считалось, что магнитное поле является «злейшим врагом» сверхпроводимости, приводящим к резкому снижению критической температуры. Предполагалось даже, что высокотемпературная сверхпроводимость невозможна в материалах, содержащих железо. Однако недавно обнаружено усиление сверхпроводимости параллельным магнитным полем в ультратонких пленках, в частности в аморфной пленке свинца.

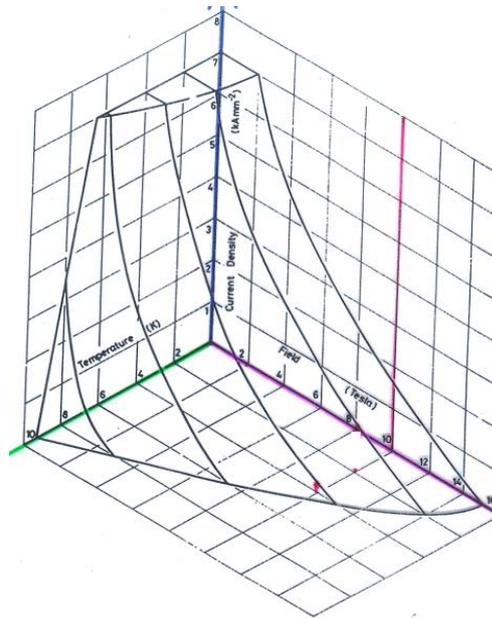


Рис. 1. Поверхность критического тока для сверхпроводящего сплава ниобий – титан (Hampshire R., Sutton J., Taylor M.T. (1969)).

Несмотря на то, что сверхпроводимость была открыта более ста лет назад, состояние теории нельзя признать удовлетворительным. Для «низкотемпературных» сверхпроводников теория, объясняющая это явление, была создана только в 1957 году американскими физиками Джоном Бардиным, Леоном Купером и Робертом Шриффером (теория БКШ) и, независимо от них, Н.Н. Боголюбовым в 1958 году.

Математическая модель теории основана на открытом в 1950 году фундаментальном экспериментальном факте – изотопическом эффекте [21, 22]. Установлено, что для кристаллических решеток из различных изотопов одного и того же элемента (в экспериментах [21, 22] использована ртуть) выполняется соотношение

$$T_c \sqrt{M} = const, \quad (1)$$

где  $M$  – массовое число атомов, из которых построена кристаллическая решетка, а

константа одинакова для всех изотопов элемента. Частота колебаний решетки  $\omega$  связана с массой  $M$ ,

$$\omega \sim 1/\sqrt{M}. \quad (2)$$

Из (1), (2) следует вывод принципиальной важности – сверхпроводимость обусловлена взаимодействием электронов с колебаниями кристаллической решетки.

Этот вывод нобелевского уровня определил все последующее развитие теории сверхпроводимости, и до сих пор публикуются исследования, направленные на выяснение вопроса, кому же, собственно, принадлежит этот вывод.

Отметим сразу, что в последующей солитонной теории сверхпроводимости этот вывод не постулируется, а является прямым следствием математического моделирования.

Возвращаясь к публикациям 50-х годов, заметим, что статья Герберта Фрелиха [23] была получена журналом Physical Review 16 мая 1950 года. В статье утверждается, что эффект сверхпроводимости обусловлен взаимодействием между электронами и колебаниями решетки (фононами). При этом в статье не упоминается, что в майском номере того же журнала были опубликованы две экспериментальные работы [21, 22] (обе статьи получены журналом Physical Review 24 марта 1950 года), где описывались измерения критической температуры для различных изотопов ртути и формулировались выводы: «Существует систематическое уменьшение температуры перехода с увеличением массы» [21], «Из этих результатов можно заключить, что температура перехода в сверхпроводнике есть функция массы ядер; чем легче масса, тем выше температура перехода». Тремя днями позже, 19 мая 1950 года, Фрелих направил статью «Изотопический эффект в сверхпроводимости» в журнал Proceedings of the Physical Society of London (раздел «письмо к редактору», половина страницы текста). В письме Фрелих утверждает, что в теоретической статье [23] он предсказал существование изотопического эффекта. Этого мнения Фрелих придерживался до конца жизни. Отметим, что в краткой статье Джона Бардина [24], полученной журналом Physical Review 22 мая 1950 года, содержится ссылка на экспериментальные данные [21, 22]. Изложение последующего развития событий можно найти в исторической литературе (см., например, [25]).

Далее теория БКШ не будет использоваться, но качественная картина явления, следующая из модели БКШ, нам потребуется для сравнения с результатами математического моделирования в рамках квантовой гидродинамики солитонов. Предполагается, что электрон, движущийся в металле, деформирует (поляризует) состоящую из положительных ионов кристаллическую решетку. Даже при 0К решетка совершает «нуле-

вые» колебания. Электростатическое взаимодействие электрона с ионами решетки изменяет характер этих колебаний, что приводит к появлению дополнительной силы притяжения, действующей на другой электрон. В модели Дебая (1912 г.) колебания кристаллической решетки вещества рассматриваются как газ из фононов (термин позже введен И.Е. Таммом). Эти частицы обладают спектром частот, наивысшее значение которых ограничено дебаевской частотой  $\omega_D$ . Модель Дебая правильно предсказывает теплоемкость при низких температурах, которая пропорциональна  $T^3$ . В пределе высоких температур теплоемкость стремится к  $3R$ , согласно закону Дюлонга – Пти.

В результате этой деформации электрон оказывается окруженным «облаком» положительного заряда, перемещающимся по решетке вместе с электроном. Электрон и окружающее его облако представляют собой положительно заряженную систему, к которой будет притягиваться другой электрон, образующий Куперовскую пару. Таким образом, кристаллическая решетка играет роль промежуточной среды, наличие которой приводит к притяжению между электронами. Это притяжение рассматривается как обмен виртуальными фононами между электронами. В результате электроны оказываются связанными в узком слое вблизи границы поверхности Ферми.

Оценим характерный масштаб  $\Delta r$  области фононного взаимодействия. Энергия фонона  $\hbar\omega_D \sim \hbar v_s / a$ , где  $v_s$  – скорость звука,  $a$  – постоянная решетки. Характерный импульс  $\Delta p \sim \hbar\omega_D / v_F$ , где  $v_F$  – скорость электронов вблизи поверхности Ферми. Из соотношения неопределенностей находим характерный масштаб области фононного взаимодействия

$$\Delta r \sim \hbar / \Delta p \sim v_F / \omega_D \sim \frac{v_F}{v_s} a \sim \sqrt{\frac{M}{m}} a, \quad (3)$$

где  $M$  – масса иона решетки,  $m$  – масса электрона. Обычно приводится оценка  $\Delta r \sim 10^{-5} \div 10^{-6}$  см. Итак, фононное притяжение существенно превосходит межатомные расстояния. Кулоновское отталкивание электронов превышает по величине фононное притяжение, но благодаря экранированию на межатомных расстояниях оно эффективно ослабляется, и фононное притяжение преобладает, объединяя электроны в пары. Иначе говоря, в отличие от теории металлов Блоха, основанной на одночастичных волновых функциях, в БКШ учитываются только парные корреляции.

Объединение электронов в пары позволяет избежать в БКШ принципиальных трудностей, возникающих в теории Шредингера, поскольку индивидуальный электрон обладает полужелым спином, подчиняется статистике Ферми и постулату Паули. Считается, что куперовская

пара обладает, вообще говоря, параллельными или антипараллельными спинами, что переводит их в класс бозонов, для которых возможно образование Бозе конденсата и которые не следуют запрету Паули. Куперовская пара с параллельными спинами оказывается неустойчивой, и сохраняются только пары с антипараллельными спинами. Таким образом, все куперовские пары находятся в одном и том же квантовом состоянии, и явление сверхпроводимости становится аналогом явления сверхтекучести, скажем, для  $^4\text{He}$ . Предполагается также, что в отсутствие электрического тока суммарный импульс куперовской пары равен нулю. Если импульс одного электрона равен  $\mathbf{p}$ , а второго электрона  $(-\mathbf{p})$ , то при наложении внешнего электрического поля оба электрона получают дополнительный импульс  $\mathbf{p}'$ . При этом полный импульс куперовской пары равен  $(\mathbf{p} + \mathbf{p}') + (-\mathbf{p} + \mathbf{p}') = 2\mathbf{p}'$ . В результате куперовская пара начинает двигаться как целое под воздействием поля, в этом движении участвуют и ионы решетки. В Интернете, при желании, можно даже найти анимации, иллюстрирующие такое движение, характерный кадр из подобной анимации приводится в виде рис. 2.

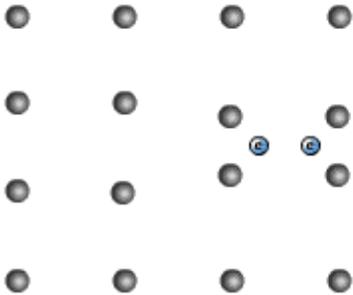


Рис. 2. Кадр из анимации, иллюстрирующей движение слева направо куперовской пары под воздействием внешнего электрического поля.

Из соотношения неопределенностей можно получить и характерное расстояние между куперовскими электронами. Типичная оценка составляет  $\sim 10^{-4}$  см. Из этой оценки и оценки (3) следует, что мы имеем дело с макроскопическим (если угодно, гидродинамическим) квантовым эффектом. Следует иметь в виду, используя анимации типа рис. 2, что:

1. Расстояние между куперовскими электронами много больше расстояния между соседними ионами решетки.

2. При одновременном движении многих куперовских пар ионы решетки совершают колебательное движение, в основном, вдоль линии направленного движения электронов.

Прямого наблюдения куперовских пар не существует. В этом смысле положение напоминает теорию кварков. Обычно приводят аргу-

ментацию, основанную на теории сверхпроводящего кольца, по которому циркулирует сверхпроводящий ток.

Пусть электроны движутся по окружности радиуса  $r$  со скоростью  $v$ . В гауссовой системе единиц энергия контура с током  $I$  записывается в виде

$$W = \frac{1}{2c} I\Phi, \quad (4)$$

где  $\Phi$  – магнитный поток через рассматриваемый круговой контур. Ток  $I_e$  в кольце, создаваемый движением индивидуального электрона есть  $I_e = ev$ , где  $v$  есть частота вращения электрона в кольце. Если  $N$  – полное число электронов в кольце, то  $I = Nev$ . Используя (4), находим

$$W = \frac{1}{2c} \Phi Nev = \frac{1}{2c} \Phi Ne \frac{v}{2\pi r}. \quad (5)$$

С другой стороны, та же энергия равна суммарной кинетической энергии электронов

$$W = \frac{1}{2} Nmv^2. \quad (6)$$

Из (5), (6) следует

$$\Phi = 2\pi mvr c / e. \quad (7)$$

Если электроны движутся куперовскими парами, то импульс каждой такой пары равен

$$p_C = 2mv. \quad (8)$$

и, следовательно,

$$\Phi = p_C \pi r c / e. \quad (9)$$

Момент импульса куперовской пары может принимать только квантованные значения согласно соотношению

$$p_C r = n\hbar, \quad (10)$$

где  $n$  – целое число. Следовательно, магнитный поток в теории БКШ квантуется

$$\Phi_n = n \frac{hc}{2e}. \quad (11)$$

Квант магнитного потока определяется выражением

$$\Phi_0 = \frac{hc}{2e}, \quad (12)$$

$\Phi_0 = 2.07 \cdot 10^{-7}$  Гс·см<sup>2</sup>. Формула типа (12) получена  $\Phi$ . Лондоном (1950 г.) еще до создания теории сверхпроводимости. Однако Лондон получил для  $\Phi_0$  вдвое большее значение по сравнению с тем, что дает формула (12), поскольку для импульса Лондон пользовался выражением  $p = mv$ , а не выражением  $p = 2mv$ , как сделано выше. Опыт показал правильность формул (11) и (12) и тем самым свидетельствовал в пользу возможности существования явления спаривания электронов.

Интенсивно ведется поиск сверхпроводников с высокими критическими температурами. Были исследованы многие материалы. Однако до 1986 максимальная критическая температура наблюдалась у сплава  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  ( $T_c \approx 23$  К). В 1986 И. Г. Беднорцем (J. G. Bednorz) и К.А. Мюллером (K.A. Müller) был открыт новый класс металлоксидных высокотемпературных

сверхпроводников (ВТСП), критическая температура которых в течение двух последующих

лет была «поднята» от 30-35 К до 120-125 К (см., например, табл. 1).

Таблица 1. Некоторые сверхпроводящие материалы

Материал	Тип	$T_c, K$
Цинк	металл	0.88
Алюминий	металл	1.19
Олово	металл	3.72
Ртуть	металл	4.15
$YBa_2Cu_3O_7$	керамика	90
$TlBaCaCuO$	керамика	125

Эти сверхпроводники интенсивно изучаются, ведутся поиски новых ВТСП. Однако, несмотря на очевидные успехи, можно констатировать:

1. Современные теории сверхпроводимости, основанные на использовании уравнения Шредингера, исчерпали свои возможности и не в состоянии объяснить эффект ВТСП.

2. Современные теории сверхпроводимости (включая БКШ), основанные на использовании уравнения Шредингера, не могут предложить принципы поиска или создания ВТСП.

3. Существует явная необходимость создания принципиально новых теорий сверхпроводимости.

Заканчивая введение целесообразно процитировать начало основополагающей статьи БКШ-теории [26]: «С момента открытия изотопического эффекта стало известно, что сверх-

проводимость возникает в результате взаимодействия между электронами и колебаниями решетки, однако, построение адекватной теории, основанной на этой концепции, оказалось весьма сложным делом». Основная цель последующего рассмотрения состоит в построении «адекватной теории, основанной на этой концепции», теории отличающейся от БКШ.

### 1. Квантовые гидродинамические уравнения в самосогласованном электрическом поле

Строгое рассмотрение приводит к следующей системе нелокальных обобщенных квантовых гидродинамических уравнений, записанных в форме обобщенных уравнений Эйлера [1, 2, 10–13].

Обобщенное уравнение неразрывности для компонента  $\alpha$ :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho_\alpha - \tau_\alpha \left[ \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho_\alpha \mathbf{v}_0) \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left\{ \rho_\alpha \mathbf{v}_0 - \tau_\alpha \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_\alpha \mathbf{v}_0) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho_\alpha \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0) + \tilde{\mathbf{I}} \cdot \frac{\partial p_\alpha}{\partial \mathbf{r}} - \rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} - \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \rho_\alpha \mathbf{v}_0 \times \mathbf{B} \right] \right\} = R_\alpha. \quad (1.1)$$

Уравнение неразрывности для смеси:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho - \sum_\alpha \tau_\alpha \left[ \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho_\alpha \mathbf{v}_0) \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left\{ \rho \mathbf{v}_0 - \sum_\alpha \tau_\alpha \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_\alpha \mathbf{v}_0) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho_\alpha \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0) + \tilde{\mathbf{I}} \cdot \frac{\partial p_\alpha}{\partial \mathbf{r}} - \rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} - \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \rho_\alpha \mathbf{v}_0 \times \mathbf{B} \right] \right\} = 0. \quad (1.2)$$

Уравнение движения для смеси:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho \mathbf{v}_0 - \sum_\alpha \tau_\alpha \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_\alpha \mathbf{v}_0) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \rho_\alpha \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \frac{\partial p_\alpha}{\partial \mathbf{r}} - \rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} - \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \rho_\alpha \mathbf{v}_0 \times \mathbf{B} \right] \right\} - \\ & \sum_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \left[ \rho_\alpha - \tau_\alpha \left( \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho_\alpha \mathbf{v}_0) \right) \right] - \\ & \sum_\alpha \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \left\{ \rho_\alpha \mathbf{v}_0 - \tau_\alpha \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_\alpha \mathbf{v}_0) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \rho_\alpha \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \frac{\partial p_\alpha}{\partial \mathbf{r}} - \rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} - \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \rho_\alpha \mathbf{v}_0 \times \mathbf{B} \right] \right\} \times \mathbf{B} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left\{ \rho \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + p \tilde{\mathbf{I}} - \sum_\alpha \tau_\alpha \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_\alpha \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \right. \right. \\ & \left. \left. + p_\alpha \tilde{\mathbf{I}}) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \rho_\alpha (\mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0) \mathbf{v}_0 + 2 \tilde{\mathbf{I}} \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho_\alpha \mathbf{v}_0) \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\tilde{\mathbf{I}} p_\alpha \mathbf{v}_0) - \right. \right. \\ & \left. \left. - \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \rho_\alpha \mathbf{v}_0 - \rho_\alpha \mathbf{v}_0 \mathbf{F}_\alpha^{(1)} - \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \rho_\alpha [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] \mathbf{v}_0 - \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \rho_\alpha \mathbf{v}_0 [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] \right] \right\} = 0 \end{aligned} \quad (1.3)$$

Уравнение энергии для компонента:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{\rho_\alpha v_0^2}{2} + \frac{3}{2} p_\alpha + \varepsilon_\alpha n_\alpha - \tau_\alpha \left[ \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\rho_\alpha v_0^2}{2} + \frac{3}{2} p_\alpha + \varepsilon_\alpha n_\alpha \right) + \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left( \frac{1}{2} \rho_\alpha v_0^2 \mathbf{v}_0 + \frac{5}{2} p_\alpha \mathbf{v}_0 + \varepsilon_\alpha n_\alpha \mathbf{v}_0 \right) - \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \cdot \rho_\alpha \mathbf{v}_0 \right] \right] + \\
 & + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left[ \frac{1}{2} \rho_\alpha v_0^2 \mathbf{v}_0 + \frac{5}{2} p_\alpha \mathbf{v}_0 + \varepsilon_\alpha n_\alpha \mathbf{v}_0 - \tau_\alpha \left[ \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} \rho_\alpha v_0^2 \mathbf{v}_0 + \right. \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{5}{2} p_\alpha \mathbf{v}_0 + \varepsilon_\alpha n_\alpha \mathbf{v}_0 \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left( \frac{1}{2} \rho_\alpha v_0^2 \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \frac{7}{2} p_\alpha \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \frac{1}{2} p_\alpha v_0^2 \bar{\mathbf{I}} + \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{5}{2} \frac{p_\alpha^2}{\rho_\alpha} \bar{\mathbf{I}} + \varepsilon_\alpha n_\alpha \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \varepsilon_\alpha \frac{p_\alpha}{m_\alpha} \bar{\mathbf{I}} \right) - \rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \cdot \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 - p_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \cdot \bar{\mathbf{I}} - \right. \\
 & \left. - \frac{1}{2} \rho_\alpha v_0^2 \mathbf{F}_\alpha^{(1)} - \frac{3}{2} \mathbf{F}_\alpha^{(1)} p_\alpha - \frac{\rho_\alpha v_0^2}{2} \frac{q_\alpha}{m_\alpha} [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] - \frac{5}{2} p_\alpha \frac{q_\alpha}{m_\alpha} [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] - \right. \\
 & \left. - \varepsilon_\alpha n_\alpha \frac{q_\alpha}{m_\alpha} [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] - \varepsilon_\alpha n_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \right] \right] - \left\{ \rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \cdot \mathbf{v}_0 - \tau_\alpha [\mathbf{F}_\alpha^{(1)} \cdot \right. \\
 & \left. \left. \left( \frac{\partial}{\partial t} (\rho_\alpha \mathbf{v}_0) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \rho_\alpha \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot p_\alpha \bar{\mathbf{I}} - \rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} - q_\alpha n_\alpha [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] \right) \right] \right\} = \\
 & = \int \left( \frac{m_\alpha v_\alpha^2}{2} + \varepsilon_\alpha \right) J_\alpha^{st,el} d\mathbf{v}_\alpha + \int \left( \frac{m_\alpha v_\alpha^2}{2} + \varepsilon_\alpha \right) J_\alpha^{st,incl} d\mathbf{v}_\alpha.
 \end{aligned} \tag{1.4}$$

Уравнение энергии для смеси:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{\rho v_0^2}{2} + \frac{3}{2} p + \sum_\alpha \varepsilon_\alpha n_\alpha - \sum_\alpha \tau_\alpha \left[ \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\rho_\alpha v_0^2}{2} + \frac{3}{2} p_\alpha + \varepsilon_\alpha n_\alpha \right) + \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left( \frac{1}{2} \rho_\alpha v_0^2 \mathbf{v}_0 + \frac{5}{2} p_\alpha \mathbf{v}_0 + \varepsilon_\alpha n_\alpha \mathbf{v}_0 \right) - \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \cdot \rho_\alpha \mathbf{v}_0 \right] \right] + \\
 & + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left[ \frac{1}{2} \rho v_0^2 \mathbf{v}_0 + \frac{5}{2} p \mathbf{v}_0 + \mathbf{v}_0 \sum_\alpha \varepsilon_\alpha n_\alpha - \sum_\alpha \tau_\alpha \left[ \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} \rho_\alpha v_0^2 \mathbf{v}_0 + \right. \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{5}{2} p_\alpha \mathbf{v}_0 + \varepsilon_\alpha n_\alpha \mathbf{v}_0 \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left( \frac{1}{2} \rho_\alpha v_0^2 \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \frac{7}{2} p_\alpha \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \frac{1}{2} p_\alpha v_0^2 \bar{\mathbf{I}} + \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{5}{2} \frac{p_\alpha^2}{\rho_\alpha} \bar{\mathbf{I}} + \varepsilon_\alpha n_\alpha \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \varepsilon_\alpha \frac{p_\alpha}{m_\alpha} \bar{\mathbf{I}} \right) - \rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \cdot \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 - p_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \cdot \bar{\mathbf{I}} - \right. \\
 & \left. - \frac{1}{2} \rho_\alpha v_0^2 \mathbf{F}_\alpha^{(1)} - \frac{3}{2} \mathbf{F}_\alpha^{(1)} p_\alpha - \frac{\rho_\alpha v_0^2}{2} \frac{q_\alpha}{m_\alpha} [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] - \frac{5}{2} p_\alpha \frac{q_\alpha}{m_\alpha} [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] - \right. \\
 & \left. - \varepsilon_\alpha n_\alpha \frac{q_\alpha}{m_\alpha} [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] - \varepsilon_\alpha n_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \right] \right] - \left\{ \mathbf{v}_0 \cdot \sum_\alpha \rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} - \right. \\
 & \left. - \sum_\alpha \tau_\alpha \left[ \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \cdot \left( \frac{\partial}{\partial t} (\rho_\alpha \mathbf{v}_0) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \rho_\alpha \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot p_\alpha \bar{\mathbf{I}} - \rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} - q_\alpha n_\alpha [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] \right) \right] \right\} = 0.
 \end{aligned} \tag{1.5}$$

здесь  $\mathbf{F}_\alpha^{(1)}$  есть силы немагнитного происхождения,  $\mathbf{B}$  – магнитная индукция,  $\bar{\mathbf{I}}$  – единичный тензор,  $q_\alpha$  – заряд частицы компонента  $\alpha$ ,  $p_\alpha$  – статическое давление для компонента  $\alpha$ ,  $\varepsilon_\alpha$  – внутренняя энергия для частиц компонента  $\alpha$ ,  $\mathbf{v}_0$  – гидродинамическая скорость смеси,  $\tau_\alpha$  – нелокальный параметр.

В принципе обобщенные квантовые гидродинамические уравнения не нуждаются в использовании соотношения неопределенности «время – энергия» для оценки величины параметра нелокальности  $\tau$ . Более того, неравенство неопределенности «время – энергия» не является точным

соотношением и с позиции нелокальной физики есть лишь простейшая оценка нелокальных эффектов. Действительно, рассмотрим два соседних физически бесконечно малых объема  $\mathbf{PhSV}_1$  и  $\mathbf{PhSV}_2$  в неравновесной системе. Очевидно, время  $\tau$  должно уменьшаться с увеличением скорости  $u$  частиц, вторгающихся в ближайший соседний бесконечно малый объем ( $\mathbf{PhSV}_1$  или  $\mathbf{PhSV}_2$ ):

$$\tau = H/u^n. \quad (1.6)$$

Но величина  $\tau$  не может зависеть от направления скорости, поэтому естественно связать  $\tau$  с кинетической энергией частицы

$$\tau = H/mu^2, \quad (1.7)$$

где  $H$  – коэффициент пропорциональности, который отражает состояние физической системы. В простейшем случае коэффициент  $H$  равен постоянной Планка  $\hbar$  и соотношение (1.7) согласуется с неравенством Гейзенберга.

Далее мы намерены получить решения типа солитонов из обобщенных гидродинамических уравнений (ОГУ) для плазмы, находящейся в самосогласованном электрическом поле. В этом случае все элементы возможного плазменного образования типа солитона должны двигаться с одной и той же поступательной скоростью. Следовательно, система ОГУ состоит из обобщенного уравнения Пуассона (отражающего эффекты флуктуации заряда и плотности потока заряда), двух уравнений неразрывности для положительно и отрицательно заряженных компонентов (в частности, для электронов и ионов решетки), одного уравнения движения и двух уравнений энергии для положительно и отрицательно заряженных компонентов. Эта система шести нестационарных одномерных уравнений записывается в виде:

(Уравнение Пуассона):

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -4\pi e \left\{ \left[ n_i - \tau_i \left( \frac{\partial n_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (n_i u) \right) \right] - \left[ n_e - \tau_e \left( \frac{\partial n_e}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (n_e u) \right) \right] \right\}. \quad (1.8)$$

(Уравнение неразрывности для положительно заряженного компонента):

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho_i - \tau_i \left[ \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_i u) \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \rho_i u - \tau_i \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_i u) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_i u^2) + \frac{\partial p_i}{\partial x} - \rho_i F_i \right] \right\} = 0. \quad (1.9)$$

(Уравнение неразрывности для отрицательно заряженного компонента):

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho_e - \tau_e \left[ \frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_e u) \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \rho_e u - \tau_e \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_e u) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_e u^2) + \frac{\partial p_e}{\partial x} - \rho_e F_e \right] \right\} = 0. \quad (1.10)$$

(Уравнение движения):

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho u - \tau_i \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_i u) + \frac{\partial}{\partial x} (p_i + \rho_i u^2) - \rho_i F_i \right] - \tau_e \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_e u) + \frac{\partial}{\partial x} (p_e + \rho_e u^2) - \rho_e F_e \right] \right\} - \\ & - \rho_i F_i - \rho_e F_e + F_i \tau_i \left( \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_i u) \right) + F_e \tau_e \left( \frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_e u) \right) + \\ & + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \rho u^2 + p - \tau_i \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_i u^2 + p_i) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_i u^3 + 3 p_i u) - 2 \rho_i u F_i \right] - \right. \\ & \left. - \tau_e \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_e u^2 + p_e) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_e u^3 + 3 p_e u) \right] - 2 \rho_e u F_e \right\} = 0. \end{aligned} \quad (1.11)$$

(Уравнение энергии для положительно заряженного компонента):

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho_i u^2 + 3 p_i - \tau_i \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_i u^2 + 3 p_i) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_i u^3 + 5 p_i u) - 2 \rho_i F_i u \right] \right\} + \\ & + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \rho_i u^3 + 5 p_i u - \tau_i \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_i u^3 + 5 p_i u) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_i u^4 + 8 p_i u^2 + 5 \frac{p_i^2}{\rho_i}) - \right. \right. \\ & \left. \left. - F_i (3 \rho_i u^2 + 5 p_i) \right] \right\} - \\ & - 2 u \rho_i F_i + 2 \tau_i F_i \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_i u) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_i u^2 + p_i) - \rho_i F_i \right] = - \frac{p_i - p_e}{\tau_{ei}}. \end{aligned} \quad (1.12)$$

(Уравнение энергии для отрицательно заряженного компонента):

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho_e u^2 + 3p_e - \tau_e \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_e u^2 + 3p_e) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_e u^3 + 5p_e u) - 2\rho_e F_e u \right] \right\} + \\ & + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \rho_e u^3 + 5p_e u - \tau_e \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_e u^3 + 5p_e u) + \frac{\partial}{\partial x} \left( \rho_e u^4 + 8p_e u^2 + 5 \frac{p_e^2}{\rho_e} \right) - \right. \right. \\ & \left. \left. - F_e (3\rho_e u^2 + 5p_e) \right] \right\} - \\ & - 2u\rho_e F_e + 2\tau_e F_e \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\rho_e u) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_e u^2 + p_e) - \rho_e F_e \right] = - \frac{p_e - p_i}{\tau_{ei}}, \end{aligned} \quad (1.13)$$

где  $u$  – скорость поступательного движения квантового объекта,  $n_i$  и  $n_e$  – числовая плотность заряженных компонентов,  $F_i$  и  $F_e$  – силы (потенциального и непотенциального происхождения), действующие на единицу массы положительно и отрицательно заряженных частиц.

Используемые далее аппроксимации для нелокальных параметров  $\tau_i$ ,  $\tau_e$  и  $\tau_{ei}$  нуждаются в дополнительных пояснениях. Аппроксимации для  $\tau_i$  и  $\tau_e$  соответствуют записи (1.7) в форме

$$\tau_i = \frac{H}{m_i u^2}, \quad \tau_e = \frac{H}{m_e u^2}. \quad (1.14)$$

Для нелокального параметра взаимодействия положительных и отрицательных частиц (в частности, электрон – ионного взаимодействия)  $\tau_{ei}$  применимо соотношение

$$\frac{1}{\tau_{ei}} = \frac{1}{\tau_e} + \frac{1}{\tau_i}. \quad (1.15)$$

В этом случае параметр  $\tau_{ei}$  соответствует времени релаксации в процессе взаимодействия частиц различного сорта. Преобразование (1.15) при условии  $H = \hbar$  согласуется с принципом неопределенности Гейзенберга. Из (1.15) следует

$$\frac{1}{\tau_{ei}} = \frac{\tau_e + \tau_i}{\tau_e \tau_i} = \frac{\frac{\hbar}{m_e u^2} + \frac{\hbar}{m_i u^2}}{\frac{\hbar^2}{u^4} \frac{1}{m_e m_i}} = \frac{u^2}{\hbar} (m_e + m_i). \quad (1.16)$$

Поэтому

$$u^2 (m_e + m_i) \tau_{ei} = \hbar. \quad (1.17)$$

Равенство (1.17) есть очевидное следствие соотношения неопределенности для комбинированной частицы, масса которой  $m_i + m_e$ .

Квантовая гидродинамика Маделунга (КГМ) эквивалентна уравнению Шредингера (УШ) и ведет к описанию эволюции квантовых частиц в форме уравнения Эйлера и «классического» уравнения неразрывности. Квантовые гидродинамические переменные КГМ, плотность  $\rho$  и гидродинамическая скорость  $u$ , связаны с параметрами  $\alpha$  и  $\beta$  волновой функции  $\psi = \alpha e^{i\beta}$  в УШ. Уравнение Шредингера в принципе не содержит уравнения энергии, являясь недиссипативным уравнением. Уравнение энергии обобщенной квантовой гидродинамики содержит давление  $p$ , которое может быть названо квантовым давлением нелокального происхождения. В определенном смысле это давление является аналогом давления Бозе – конденсата. Для действующих потенциальных сил электрического происхождения справедливы соотношения

$$F_i^{(pot)} = - \frac{e}{m_i} \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad F_e^{(pot)} = \frac{e}{m_e} \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad (1.18)$$

где  $\varphi$  – скалярный потенциал.

## 2. Квантовые солитоны в самосогласованном электрическом поле

Детализируем далее постановку задачи. Рассматривается в рамках одномерной нестационарной задачи движение электронов и ионов решетки под воздействием самосогласованного электрического поля потенциального и непотенциального происхождения. Далее будет показано, что электрон и ион решетки при определенных условиях могут формировать солитон, не образуя

химически связанной системы. Для лучшего понимания ситуации исследуем образование молекулярной системы, когда внешнее электрическое поле отсутствует.

Введем координатную систему, движущуюся вдоль положительного направления оси  $x$  в одномерном пространстве со скоростью  $C = u_0$ , равной фазовой скорости рассматриваемого квантового объекта

$$\xi = x - Ct. \quad (2.1)$$

Принимая во внимание соотношение Де Бройля, следует ожидать, что групповая скорость  $u_g$  равна  $2u_0$ .

Действительно, запишем энергию релятивистской частицы

$$E = mc^2, \quad (2.2)$$

где

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v_g^2}{c^2}}}, \quad (2.3)$$

$c$  – скорость света,  $v_g$  – групповая скорость,  $m_0$  – масса покоя частицы. Уравнение (2.2) может быть записано в виде

$$E = p \frac{c^2}{v_g}, \quad (2.4)$$

где

$$p = mv_g \quad (2.5)$$

есть импульс частицы. В нерелятивистском приближении (3.4) имеет вид

$$E = \frac{1}{2} m_0 v_g^2. \quad (3.6)$$

Используя принцип корпускулярно-волнового дуализма в интерпретации де Бройля, запишем энергию частицы

$$E = \hbar\omega = \hbar k v_\phi, \quad (2.7)$$

где  $\omega$  – круговая частота, а  $v_\phi = \frac{\omega}{k}$  – фазовая скорость,  $k = 2\pi/\lambda$  – волновое число,  $\lambda$  – длина волны. Соответственно, импульс  $p$  частицы есть

$$p = \hbar k \quad (2.8)$$

и, используя (2.7), имеем

$$E = p v_\phi. \quad (2.9)$$

Тогда в нерелятивистском приближении

$$E = \frac{1}{2} m_0 v_g^2 = \frac{1}{2} p v_g. \quad (2.10)$$

Сравнивая (2.9) и (2.10), находим в нерелятивистском приближении (сравни с (1.8))

$$v_\phi = \frac{1}{2} v_g. \quad (2.11)$$

Таким образом, следует ожидать, что в подвижной системе координат, движение которой осуществляется с фазовой скоростью, неразрушающийся солитон имеет скорость, равную фазовой скорости (или равную единице при масштабировании, использованном далее).

Итак, переходим в подвижную систему координат. В подвижной системе координат все зависимые гидродинамические величины являются функциями  $(\xi, t)$ . Мы исследуем возможность образования квантового объекта типа солитона. Для указанного типа решения в системе координат, движущейся с фазовой скоростью  $u_0$ , не существует явной зависимости от времени. Запишем систему обобщенных гидродинамических уравнений (2.8)–(2.13) для двухкомпонентной смеси заряженных частиц (не обладающих внутренней энергией) в безразмерной форме. Безразмерные величины обозначаются знаком «тильда». Начнем с введения масштабов скорости

$$[u] = u_0 \quad (2.12)$$

и координаты  $x$

$$\frac{\hbar}{m_e u_0} = x_0. \quad (2.13)$$

Обобщенное уравнение Пуассона (2.8)

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -4\pi e \left\{ \left[ n_i - \frac{\hbar}{m_i u^2} u_0 \left( -\frac{\partial n_i}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} (n_i \tilde{u}) \right) \right] - \left[ n_e - \frac{\hbar}{m_e u^2} u_0 \left( -\frac{\partial n_e}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} (n_e \tilde{u}) \right) \right] \right\}, \quad (2.14)$$

записывается теперь в виде

$$\frac{\partial^2 \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}^2} = - \left\{ \frac{m_e}{m_i} \left[ \tilde{\rho}_i - \frac{1}{\tilde{u}^2} \frac{m_e}{m_i} \left( -\frac{\partial \tilde{\rho}_i}{\partial \tilde{\xi}} + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho}_i \tilde{u}) \right) \right] - \left[ \tilde{\rho}_e - \frac{1}{\tilde{u}^2} \left( -\frac{\partial \tilde{\rho}_e}{\partial \tilde{\xi}} + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho}_e \tilde{u}) \right) \right] \right\}, \quad (2.15)$$

если масштаб потенциала  $\varphi_0$  и масштаб плотности  $\rho_0$  выбраны так

$$\varphi_0 = \frac{m_e}{e} u_0^2, \quad (2.16)$$

$$\rho_0 = \frac{m_e^4}{4\pi \hbar^2 e^2} u_0^4. \quad (2.17)$$

Масштабированные силы описываются соотношениями ( $e$  – абсолютный заряд электрона)

$$\rho_i F_i = -\frac{u_0^2}{x_0} \rho_0 \frac{m_e}{m_i} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} \tilde{\rho}_i, \quad (2.18)$$

$$\rho_e F_e = \frac{u_0^2}{x_0} \rho_0 \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} \tilde{\rho}_e. \quad (2.19)$$

Вообще говоря, при записи уравнения Пуассона должно учитываться и самосогласованное магнитное поле. При нормировке Лоренца классическое уравнение Пуассона имеет вид

$$\Delta \varphi - \frac{\varepsilon \mu}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \rho, \quad (2.20)$$

где  $\varepsilon$ ,  $\mu$  – относительные диэлектрическая и магнитная проницаемости, а  $c$  – скорость света. Как видим, в уравнении (2.20) при преобразованиях опущена вторая производная от потенциала по времени как малая величина порядка  $u_0^2/c^2$ . В соотношениях (2.18), (2.19) также не учитывается при преобразованиях производная от векторного потенциала  $\mathbf{A}$  по времени как малая величина порядка  $u_0/c$ . Отметим, что при нормировке Лоренца классическое уравнение, определяющее напряженность поля, имеет вид

$$\mathbf{E} = -\text{grad} \varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}. \quad (2.21)$$

Таким образом, самосогласованным магнитным полем пренебрегается из-за его малого влияния. Внешнее магнитное поле здесь также не учитывается.

Аналогичные преобразования должны быть применены к остальным уравнениям системы обобщенных гидродинамических уравнений (2.8) – (2.13). В результате имеем систему шести нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\frac{\partial^2 \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}^2} = - \left\{ \frac{m_e}{m_i} \left[ \tilde{\rho}_i - \frac{1}{\tilde{u}^2} \frac{m_e}{m_i} \left( -\frac{\partial \tilde{\rho}_i}{\partial \tilde{\xi}} + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho}_i \tilde{u}) \right) \right] - \left[ \tilde{\rho}_e - \frac{1}{\tilde{u}^2} \left( -\frac{\partial \tilde{\rho}_e}{\partial \tilde{\xi}} + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho}_e \tilde{u}) \right) \right] \right\}, \quad (2.22)$$

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_i}{\partial \tilde{\xi}} - \frac{\partial \tilde{\rho}_i \tilde{u}}{\partial \tilde{\xi}} + \frac{m_e}{m_i} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{1}{\tilde{u}^2} \left[ \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho}_i + \tilde{\rho}_i + \tilde{\rho}_i \tilde{u}^2 - 2 \tilde{\rho}_i \tilde{u}_i) + \frac{m_e}{m_i} \tilde{\rho}_i \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} \right] \right\} = 0, \quad (2.23)$$

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_e}{\partial \tilde{\xi}} - \frac{\partial \tilde{\rho}_e \tilde{u}}{\partial \tilde{\xi}} + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{1}{\tilde{u}^2} \left[ \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho}_e + \tilde{\rho}_e + \tilde{\rho}_e \tilde{u}^2 - 2 \tilde{\rho}_e \tilde{u}_e) - \tilde{\rho}_e \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} \right] \right\} = 0, \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ (\tilde{\rho}_i + \tilde{\rho}_e) \tilde{u}^2 + (\tilde{p}_i + \tilde{p}_e) - (\tilde{\rho}_i + \tilde{\rho}_e) \tilde{u} \right\} + \frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ \frac{1}{\tilde{u}^2} \frac{m_e}{m_i} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} (2\tilde{p}_i + 2\tilde{\rho}_i \tilde{u}^2 - \tilde{\rho}_i \tilde{u} - \tilde{\rho}_i \tilde{u}^3 - 3\tilde{p}_i \tilde{u}) + \tilde{\rho}_i \frac{m_e}{m_i} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \xi} \right] + \frac{1}{\tilde{u}^2} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} (2\tilde{p}_e + 2\tilde{\rho}_e \tilde{u}^2 - \tilde{\rho}_e \tilde{u} - \tilde{\rho}_e \tilde{u}^3 - 3\tilde{p}_e \tilde{u}) - \tilde{\rho}_e \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \xi} \right] \right\} + \quad (2.25)$$

$$+ \tilde{\rho}_i \frac{m_e}{m_i} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \xi} - \tilde{\rho}_e \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \xi} - \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \xi} \frac{1}{\tilde{u}^2} \left( \frac{m_e}{m_i} \right)^2 \left( -\frac{\partial \tilde{\rho}_i}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \xi} (\tilde{\rho}_i \tilde{u}) \right) + \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \xi} \frac{1}{\tilde{u}^2} \left( -\frac{\partial \tilde{\rho}_e}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \xi} (\tilde{\rho}_e \tilde{u}) \right) - 2 \frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ \frac{1}{\tilde{u}} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \xi} \left[ \left( \frac{m_e}{m_i} \right)^2 \tilde{\rho}_i - \tilde{\rho}_e \right] \right\} = 0, \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ \tilde{\rho}_i \tilde{u}^3 + 5\tilde{p}_i \tilde{u} - \tilde{\rho}_i \tilde{u}^2 - 3\tilde{p}_i \right\} + \frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ \frac{1}{\tilde{u}^2} \frac{m_e}{m_i} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} (2\tilde{\rho}_i \tilde{u}^3 + 10\tilde{p}_i \tilde{u} - \tilde{\rho}_i \tilde{u}^4 - 8\tilde{p}_i \tilde{u}^2 - 5\frac{\tilde{p}_i^2}{\tilde{\rho}_i} - \tilde{\rho}_i \tilde{u}^2 - 3\tilde{p}_i) + \frac{m_e}{m_i} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \xi} (2\tilde{\rho}_i \tilde{u} - 3\tilde{\rho}_i \tilde{u}^2 - 5\tilde{p}_i) \right] \right\} + 2 \frac{m_e}{m_i} \tilde{\rho}_i \tilde{u} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \xi} -$$

$$- 2 \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \xi} \frac{1}{\tilde{u}^2} \left( \frac{m_e}{m_i} \right)^2 \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} (\tilde{\rho}_i \tilde{u}^2 + \tilde{p}_i - \tilde{\rho}_i \tilde{u}) + \tilde{\rho}_i \frac{m_e}{m_i} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \xi} \right] =$$

$$= -(\tilde{p}_i - \tilde{p}_e) \tilde{u}^2 \left( 1 + \frac{m_i}{m_e} \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ \tilde{\rho}_e \tilde{u}^3 + 5\tilde{p}_e \tilde{u} - \tilde{\rho}_e \tilde{u}^2 - 3\tilde{p}_e \right\} + \frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ \frac{1}{\tilde{u}^2} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} (2\tilde{\rho}_e \tilde{u}^3 + 10\tilde{p}_e \tilde{u} - \tilde{\rho}_e \tilde{u}^4 - 8\tilde{p}_e \tilde{u}^2 - 5\frac{\tilde{p}_e^2}{\tilde{\rho}_e} - \tilde{\rho}_e \tilde{u}^2 - 3\tilde{p}_e) + \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \xi} (3\tilde{\rho}_e \tilde{u}^2 + 5\tilde{p}_e - 2\tilde{\rho}_e \tilde{u}) \right] \right\} - 2\tilde{\rho}_e \tilde{u} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \xi} + \quad (2.27)$$

$$+ 2 \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \xi} \frac{1}{\tilde{u}^2} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} (\tilde{\rho}_e \tilde{u}^2 + \tilde{p}_e - \tilde{\rho}_e \tilde{u}) - \tilde{\rho}_e \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \xi} \right] = -(\tilde{p}_e - \tilde{p}_i) \left( 1 + \frac{m_i}{m_e} \right) \tilde{u}^2$$

Некоторые комментарии к уравнениям (2.22) – (2.27):

1. Каждое уравнение системы (2.22) – (2.27) есть дифференциальное уравнение второго порядка, требующее для своего решения два условия. Проблема принадлежит к классу задач Коши.

2. По сравнению с теорией Шредингера, связанной с постулированием поведения волновой функции на бесконечном удалении от объекта, здесь мы не налагаем никаких специальных условий на зависимые переменные, включая области их изменения. Эта область существования функции определяется автоматически в процессе решения задачи.

3. Из введенных масштабов

$$u_0, x_0 = \frac{\hbar}{m_e} \frac{1}{u_0}, \varphi_0 = \frac{m_e}{e} u_0^2, \rho_0 = \frac{m_e^4}{4\pi\hbar^2 e^2} u_0^4, p_0 = \rho_0 u_0^2 = \frac{m_e^4}{4\pi\hbar^2 e^2} u_0^6$$

только два параметра являются независимыми – фазовая скорость  $u_0$  квантового объекта и внешний параметр  $H$ , который пропорционален постоянной Планка  $\hbar$  и в общем случае должен быть введен в систему масштабов, как  $x_0 = \frac{H}{m_e u_0} = \frac{n\hbar}{m_e u_0}$ . В этом случае происходит замена

$\hbar \leftrightarrow H$  во всех масштабах. Но величина  $v^{qu} = \hbar / m_e$  имеет размерность  $[см^2 / с]$  и может быть названа *квантовой вязкостью*,  $v^{qu} = 1.1577 см^2 / с$ . Разумеется, масса электрона может быть заменена в масштабах массой других частиц, несущих отрицательный заряд. С этой точки зрения, полученные далее численные решения, определяемые только условиями Коши, носят универсальный характер.

4. Отметим связь введенных масштабов с характерными величинами в теории Шредингера атома водорода. В теории Шредингера Боровским орбитам отвечают максимумы плотности вероятности; для состояния 1s радиус орбиты  $a = \frac{\hbar^2}{me^2} \cong 0.53 \cdot 10^{-8}$  см, а орбитальная скорость

$$V_{\text{орб}} = \frac{e}{\sqrt{m_e a}} = \frac{e^2}{\hbar} = \frac{\hbar}{m_e a}. \text{ Выберем в качестве масштаба скорости } u_0 = V_{\text{орб}}. \text{ Тогда масштаб}$$

числовой плотности  $n_0 = \frac{\rho_0}{m_e} = \frac{m_e^3}{4\pi\hbar^2 e^2} u_0^4 = \frac{\hbar^2}{4\pi e^2 m_e a^4} = \frac{1}{4\pi a^3}$ . Но плотность вероятности в начале координат для состояния 1s соответствует величине  $(\Psi_{100})_{r=0}^2 = 1/(\pi a^3)$ . Таким образом, с точностью до численного коэффициента  $n_0 \approx (\Psi_{100})_{r=0}^2$ . Отличие связано с выбором геометрии объекта и, как следствие, системы координат.

### 3. Результаты математического моделирования

Система (2.22)–(2.27) обобщенных квантовых гидродинамических уравнений приводит к обширному семейству решений в результате изменения двенадцати условий Коши, определяющих начальные возмущения зависимых переменных и формирующих условия образования солитонов.

Последующие рисунки отображают результаты вычислений на основе уравнений системы (2.22)–(2.27) с помощью пакета Maple 9 и старших версий. На рисунках используются обозначения:  $g$  – плотность  $\tilde{\rho}_i$ ,  $s$  – плотность  $\tilde{\rho}_e$  (сплошные линии);  $u$  – скорость  $\tilde{u}$  (пунктирная линия);  $p$  – давление  $\tilde{p}_i$ ,  $q$  – давление  $\tilde{p}_e$  и  $v$  – самосогласованный потенциал  $\tilde{\varphi}$ . Пояснения размещены под каждым рисунком.

Программа Maple содержит характерные для этого пакета программы обозначения – например, выражение  $D(u)(0) = 0$  означает в обычных обозначениях  $\frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{\xi}}(0) = 0$ ; независимая переменная  $t$  на оси абсцисс соответствует переменной  $\tilde{\xi}$ .

Мы начинаем с проблемы принципиального значения – возможно ли после возмущений, определяемых условиями Коши, получить квантовый объект типа солитона, как результат самоорганизации заряженных частиц? В случае положительного ответа, что является причиной существования стабильного объекта? Эти вопросы подробно рассмотрены в [1, 2, 10-13]. Поэтому здесь приведем лишь один пример самосогласованного расчета в отсутствие внешнего поля, иллюстрирующий образование молекулярной системы. Для иллюстрации приводим пример решения в декартовой системе координат, аналогичные решения в сферической системе координат содержатся в [1, 2, 17]. Обратимся к исследованию решений, порожденных возмущениями:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}(0) &= 1, \mathbf{r}(0) = 1, \mathbf{s}(0) = 1/1838, \mathbf{u}(0) = 1, \mathbf{p}(0) = 1, \mathbf{q}(0) = 0.999, \\ \mathbf{D}(\mathbf{v})(0) &= 0, \mathbf{D}(\mathbf{r})(0) = 0, \mathbf{D}(\mathbf{s})(0) = 0, \mathbf{D}(\mathbf{u})(0) = 0, \mathbf{D}(\mathbf{p})(0) = 0, \mathbf{D}(\mathbf{q})(0) = 0. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Рис. 3.1, 3.2 соответствуют квантовому объекту, расположенному в ограниченной области одномерного пространства; все части этого объекта двигаются с одной и той же скоростью. Важно отметить, что никакие специальные граничные условия не используются в рассматриваемом расчете и последующих вычислениях. Следовательно, этот солитон есть результат самоорганизации материи.

Интересно отметить, что устойчивость структуры объекта может быть также достигнута для обычного вещества, когда солитон имеет *положительную оболочку и отрицательное ядро*, но

$$\tilde{p}_i(0) < \tilde{p}_e(0). \quad (3.2)$$

Из расчетов следует, что увеличение разности  $p_i(0) - p_e(0)$  (что соответствует увеличению энергии химической связи) приводит к уменьшению характерной области, занятой солитоном. «Классическая» конфигурация с положительным ядром и отрицательной оболочкой существует, если только  $\tilde{p}_i(0) > \tilde{p}_e(0)$ . В противоположном предельном случае  $\tilde{p}_i(0) < \tilde{p}_e(0)$  математическое моделирование предсказывает возможность существования устойчивых образований с отрицательным ядром и положительной оболочкой. Существует возможность образования солитонов при наличии весьма значительного отличия первичных возмущений от использованных масштабов [2, 10–13, 17].

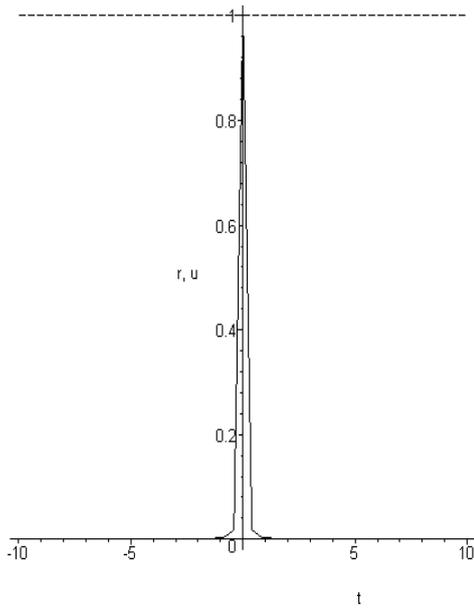


Рис. 3.1.  $r$  – плотность  $\tilde{\rho}_i$ ,  $u$  – скорость  $\tilde{u}$ .

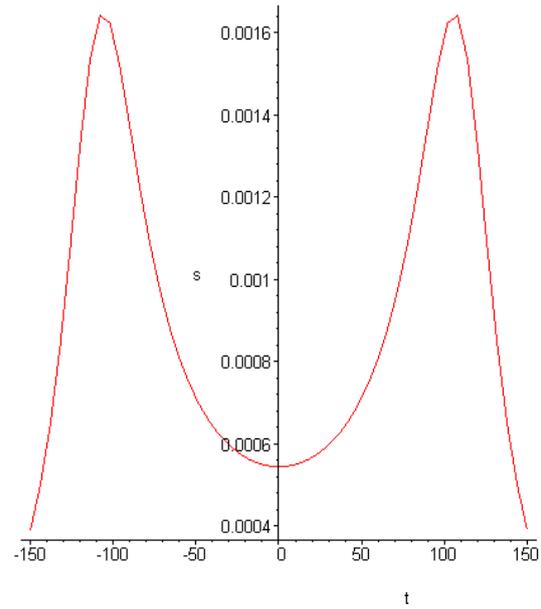


Рис. 3.2.  $s$  – плотность  $\tilde{\rho}_e$  в солитоне.

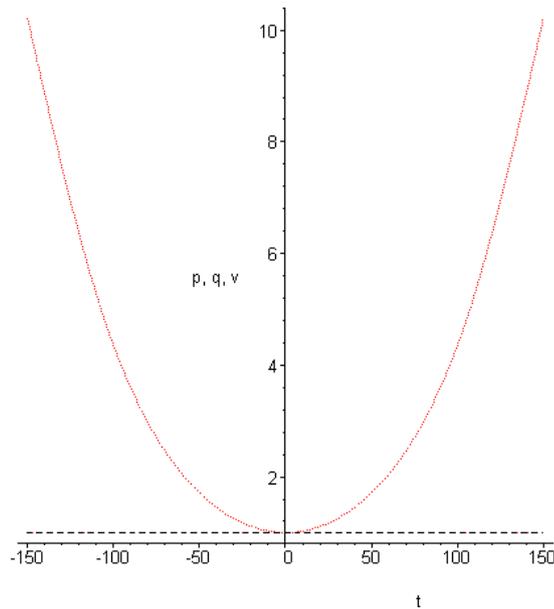


Рис. 3.3.  $v$  – самосогласованный потенциал  $\tilde{\varphi}$  в квантовом солитоне (точечная кривая) и давления  $\tilde{p}_i$ ,  $\tilde{p}_e$ .

Если энергия химической связи обращается в нуль  $\tilde{p}_i(0) - \tilde{p}_e(0) = 0$  и внешнее поле отсутствует, то атомная структура не образуется или, иначе, не образуются солитоны. Рис. 3.4, 3.5 соответствуют условиям:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}(0) &= 1, \mathbf{r}(0) = 1, \mathbf{s}(0) = 1/1838, \mathbf{u}(0) = 1, \mathbf{p}(0) = 1, \mathbf{q}(0) = 1, \\ \mathbf{D}(\mathbf{v})(0) &= 0, \mathbf{D}(\mathbf{r})(0) = 0, \mathbf{D}(\mathbf{s})(0) = 0, \mathbf{D}(\mathbf{u})(0) = 0, \mathbf{D}(\mathbf{p})(0) = 0, \mathbf{D}(\mathbf{q})(0) = 0. \end{aligned} \quad (3.3)$$

В результате имеем решения, соответствующие свободным положительно и отрицательно заряженным частицам.

Графики 3.4, 3.5 аналогичны решениям, которые следуют из УШ для свободных частиц.

Последующий расчет (рис. 3.6) демонстрирует разрушение солитона, если начальное возмущение приводит к иной скорости объекта ( $\tilde{u}(0) = 0.5$ ) в условиях Коши

$$\begin{aligned} \mathbf{v}(0) &= 1, \mathbf{r}(0) = 1, \mathbf{s}(0) = 1/1838, \mathbf{u}(0) = 0.5, \mathbf{p}(0) = 1, \mathbf{q}(0) = 0.95, \\ \mathbf{D}(\mathbf{v})(0) &= 0, \mathbf{D}(\mathbf{r})(0) = 0, \mathbf{D}(\mathbf{s})(0) = 0, \mathbf{D}(\mathbf{u})(0) = 0, \mathbf{D}(\mathbf{p})(0) = 0, \mathbf{D}(\mathbf{q})(0) = 0. \end{aligned} \quad (3.4)$$

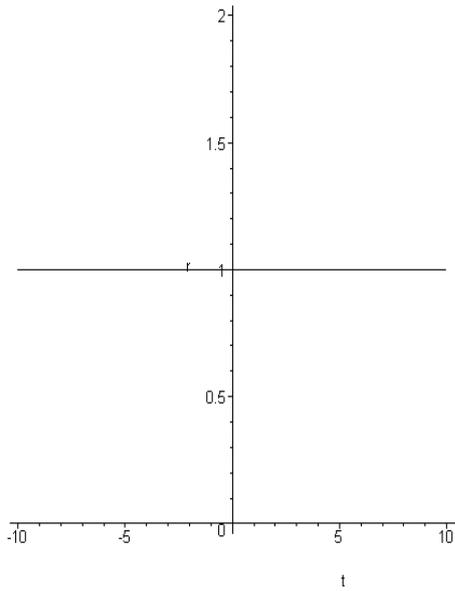


Рис. 3.4. r – плотность  $\tilde{\rho}_i$  в отсутствие внешнего поля.

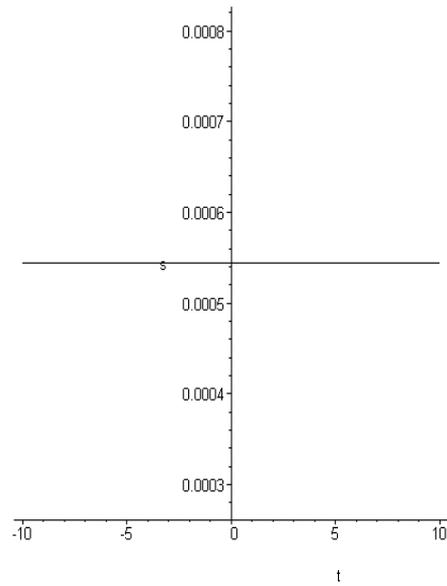


Рис. 3.5. s – плотность  $\tilde{\rho}_e$  в отсутствие внешнего поля.

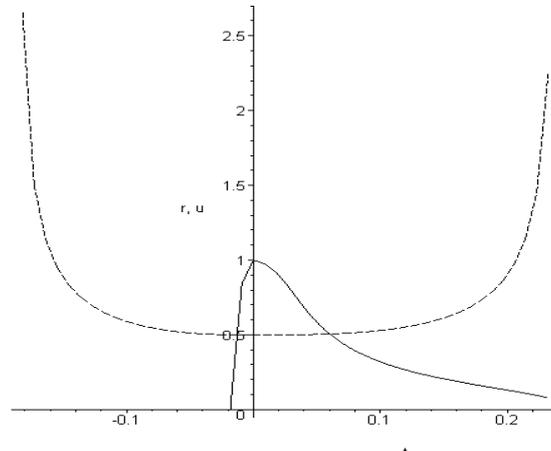


Рис. 3.6. r – плотность  $\tilde{\rho}_i$ , u – скорость  $\tilde{u}$ .

Переходим теперь к сверхпроводящей системе. Электрон, движущийся в решетке, взаимодействует с ионами решетки, не образуя химической связи и, следовательно,  $\tilde{p}_i(0) - \tilde{p}_e(0) = 0$ . Однако, он взаимодействует с непотенциальным электрическим полем, порожденным ионной структурой решетки. По сути, в результате поляризации появляется эстафетный механизм связи, который должен приводить к появлению солитонов.

В качестве примера рассмотрим ситуацию, когда солитон захватывается внешним периодическим продольным электрическим полем

$$F_i^{(npot)} = \frac{eE}{m_i} \sin(kx - \omega t), \quad (3.5)$$

для которого фазовая скорость равна  $\omega/k = u_0$ . В этом случае  $\xi = x - Ct$ ,  $\tilde{\xi} = x - u_0 t$ , и (3.5) принимает вид

$$F_i^{(npot)} = \frac{eE}{m_i} \sin(k\tilde{\xi}) \quad (3.6)$$

или

$$F_i^{(npot)} = \frac{eE}{m_i} \sin\left[\frac{2\pi}{\lambda} x_0 \tilde{\xi}\right], \quad (3.7)$$

Введем квантовую вязкость  $v^{qu} = \hbar / m_e$  в соотношение (3.7)

$$\rho_i F_i^{(npot)} = \rho_0 \tilde{\rho}_i \frac{eE}{m_i} \sin\left[\frac{2\pi}{\lambda} \frac{v^{qu}}{u_0} \tilde{\xi}\right]. \quad (3.8)$$

Комбинация под знаком синуса образует критерий подобия, который может быть назван квантовым число Рейнольдса,  $Re^{qu} = \frac{\lambda u_0}{\nu^{qu}}$ . Из (3.7) следует

$$\rho_i F_i^{(pot)} = \rho_0 \tilde{\rho}_i \frac{eE}{m_i} \sin \left[ \frac{2\pi}{Re^{qu}} \tilde{\xi} \right]. \quad (3.9)$$

Эффективная сила, действующая на положительные заряды, записывается так

$$\rho_i F_i^{(pot)} + \rho_i F_i^{(npot)} = -\frac{u_0^2}{x_0} \frac{m_e}{m_i} \rho_0 \tilde{\rho}_i \left[ \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} - eE \frac{x_0}{m_e u_0^2} \sin \left( \frac{2\pi}{Re^{qu}} \tilde{\xi} \right) \right]. \quad (3.10)$$

Обозначим

$$E^{qu} = eE \frac{x_0}{m_e u_0^2} \quad (3.11)$$

и введем  $F_0 = \frac{eE}{m_e}$  - масштаб внешней силы, действующей на единицу массы положительного заряда, абсолютная величина которого есть  $e$ . Тогда

$$E^{qu} = \frac{F_0 x_0}{u_0^2} \quad (3.12)$$

есть критерий подобия, отображающий отношение характерной работы внешней силы к кинетической энергии единицы массы. Имеем

$$\rho_i F_i^{(pot)} + \rho_i F_i^{(npot)} = -\frac{u_0^2}{x_0} \frac{m_e}{m_i} \rho_0 \tilde{\rho}_i \left[ \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} - E^{qu} \sin \left( \frac{2\pi}{Re^{qu}} \tilde{\xi} \right) \right] \quad (3.13)$$

Аналогично для электронов получаем

$$\rho_e F_e^{(pot)} + \rho_e F_e^{(npot)} = \frac{u_0^2}{x_0} \rho_0 \tilde{\rho}_e \left[ \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} - E^{qu} \sin \left( \frac{2\pi}{Re^{qu}} \tilde{\xi} \right) \right]. \quad (3.14)$$

Выражения (3.13), (3.14) должны быть введены в систему квантовых гидродинамических уравнений (2.22) – (2.27). Критерии подобия  $E^{qu}$  и  $Re^{qu}$  являются параметрами расчетов.

Приведем типичный результат вычислений во внешнем (и самосогласованном) резонансном электрическом поле для следующих условий:

$$\begin{aligned} E^{qu} &= 1, Re^{qu} = 1, \tilde{p}_e(0) = \tilde{p}_i(0), \\ \mathbf{v}(0) &= \mathbf{1}, \mathbf{r}(0) = \mathbf{1}, \mathbf{s}(0) = \mathbf{1}/1838, \mathbf{u}(0) = \mathbf{1}, \mathbf{p}(0) = \mathbf{1}, \mathbf{q}(0) = \mathbf{1}, \\ \mathbf{D}(\mathbf{v})(0) &= \mathbf{0}, \mathbf{D}(\mathbf{r})(0) = \mathbf{0}, \mathbf{D}(\mathbf{s})(0) = \mathbf{0}, \mathbf{D}(\mathbf{u})(0) = \mathbf{0}, \mathbf{D}(\mathbf{p})(0) = \mathbf{0}, \mathbf{D}(\mathbf{q})(0) = \mathbf{0}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Рисунки 3.7 – 3.10 отражают результаты вычислений.

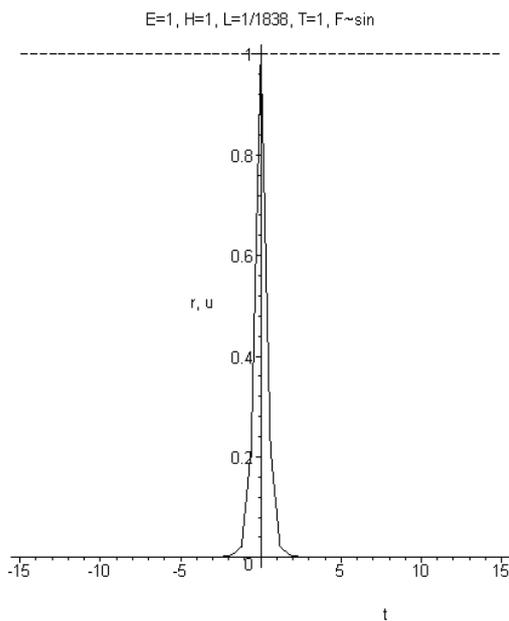


Рис. 3.7.  $r$  – плотность  $\tilde{\rho}_i$ ,  $u$  – скорость  $\tilde{u}$ .

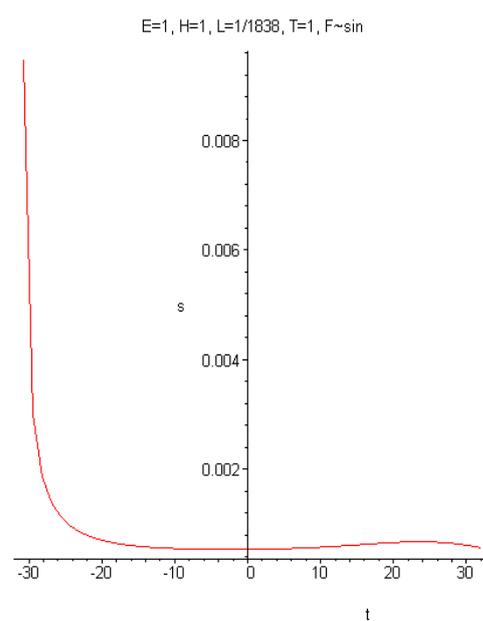


Рис. 3.8.  $s$  – плотность  $\tilde{\rho}_s$ .

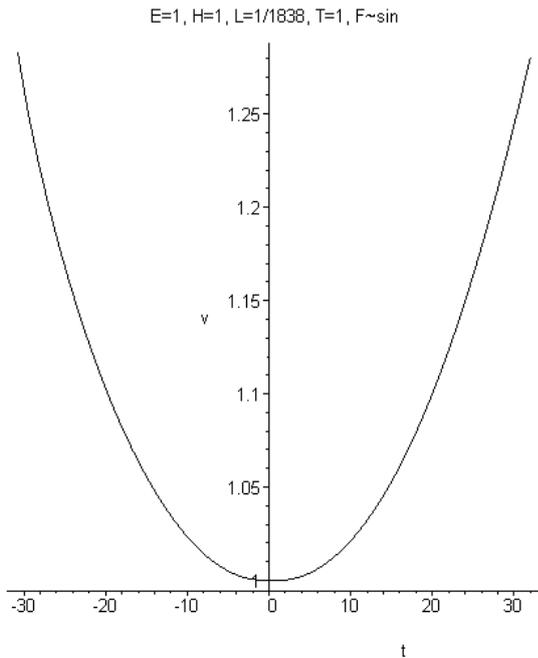


Рис. 3.9.  $v$  – самосогласованный потенциал  $\tilde{\varphi}$ .

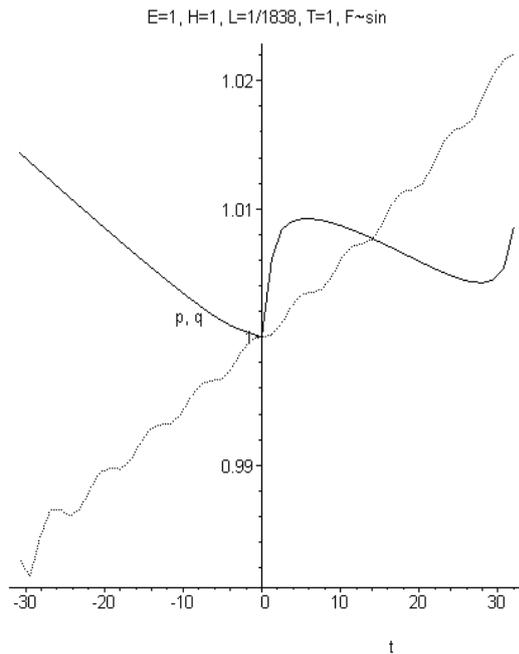


Рис. 3.10.  $p$  – давление  $\tilde{p}_i$ ;  $q$  – давление  $\tilde{p}_e$ , (волнистая наклонная линия).

Электрическое поле реальных решеток может иметь весьма сложную конфигурацию. В кристаллической решетке того или иного типа атомы или ионы совершают тепловые колебания. Уравнение Шредингера – Маделунга не содержит уравнения энергии в принципе и в волновой квантовой механике приходится вводить дополнительные элементарные возбуждения в зависимости от используемой модели решетки. Простейший случай одномерной линейной цепочки эквидистантных атомов массы  $m$  с параметром решетки  $d$  приводит к гармоническим осцилляторам и колебаниям с частотой (ср. с (3.6))

$$\omega^{qu} = 2\sqrt{\frac{\alpha}{m}} \sin\left(k \frac{d}{2}\right), \quad (3.16)$$

где  $\alpha$  – упругая постоянная, а величина волнового вектора заключена в пределах

$$-\frac{\pi}{d} < k < \frac{\pi}{d}. \quad (3.16)$$

Как известно, после почленного умножения левой и правой частей (3.16) на  $\hbar$ , получается простейшее дисперсионное уравнение энергии для квазичастицы, названной фононом. В обобщенной квантовой гидродинамике тепловые эффекты учитываются в рамках полного самосогласованного решения задачи. В теории дисперсии света в квазистационарном одномерном приближении структура решения, определяющего смещение электрона под воздействием монохроматического поля волны, напоминает (3.7), (3.16). Поэтому термин «электрон – фононное взаимодействие» следует понимать в обобщенном смысле, поскольку смещение ионов решетки (или поляризованных частиц) происходит еще и под воздействием электрического поля. Для аналитического представления сил, порожденных ионами кристаллической решетки, может быть использовано разложение в ряд Фурье.

Рассмотрим, например, влияние кубических гармоник (см. (3.18), (3.19)) при условиях расчета (3.15). Для ионов решетки имеем

$$\rho_i F_i^{(pot)} + \rho_i F_i^{(npot)} = -\frac{u_0^2}{x_0} \frac{m_e}{m_i} \rho_0 \tilde{\rho}_i \left[ \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} - E^{qu} \sin^3\left(\frac{2\pi}{Re^{qu}} \tilde{\xi}\right) \right]. \quad (3.18)$$

Аналогично для электронов

$$\rho_e F_e^{(pot)} + \rho_e F_e^{(npot)} = \frac{u_0^2}{x_0} \rho_0 \tilde{\rho}_e \left[ \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} - E^{qu} \sin^3\left(\frac{2\pi}{Re^{qu}} \tilde{\xi}\right) \right]. \quad (3.19)$$

Результаты расчетов представлены на рис. 3.11 – 3.14.

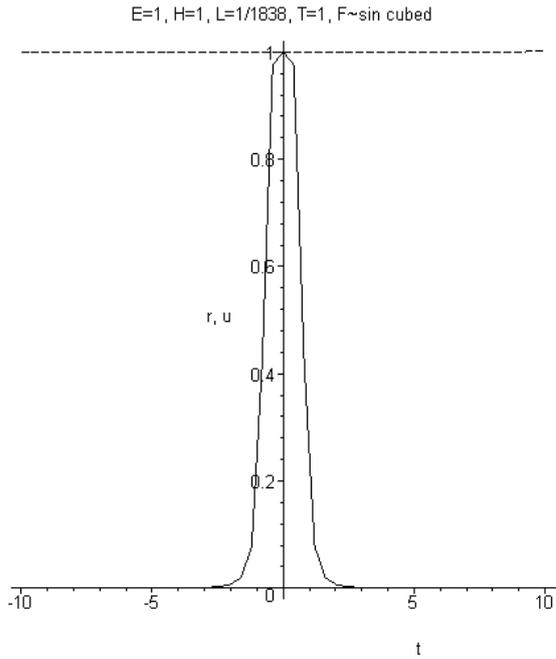


Рис. 3.11.  $r$  – плотность  $\tilde{\rho}_i$ ,  $u$  – скорость  $\tilde{u}$ .  
E=1, H=1, L=1/1838, T=1, F~sin cubed

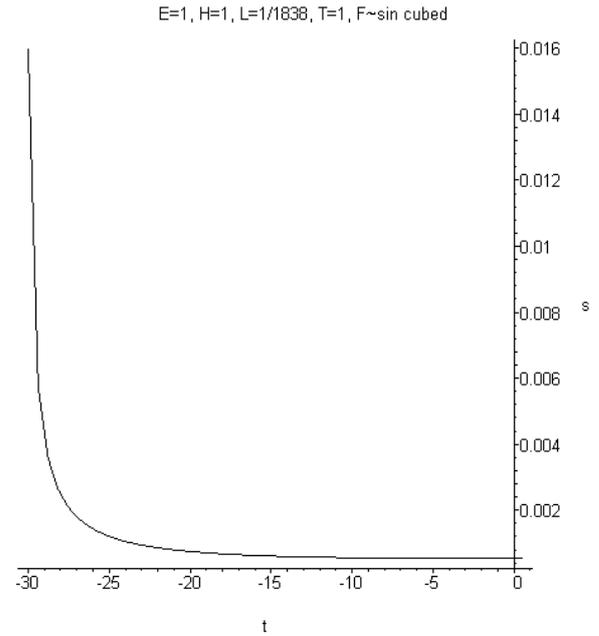


Рис. 3.12.  $s$  – плотность  $\tilde{\rho}_s$ .  
E=1, H=1, L=1/1838, T=1, F~sin cubed

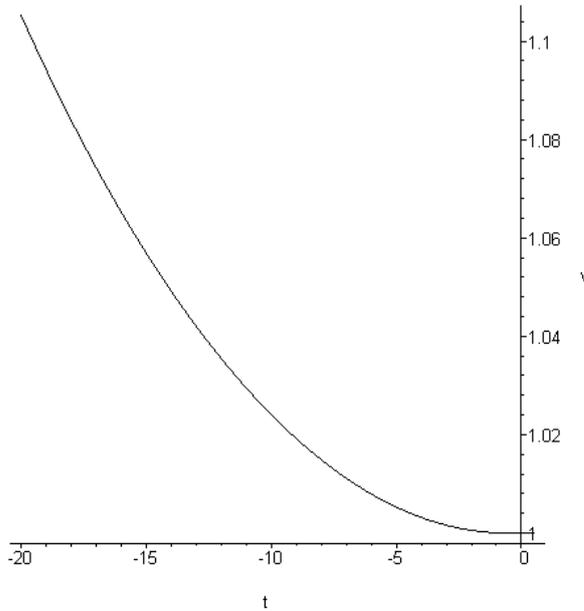


Рис. 3.13.  $v$  – самосогласованный потенциал  $\tilde{\varphi}$ .

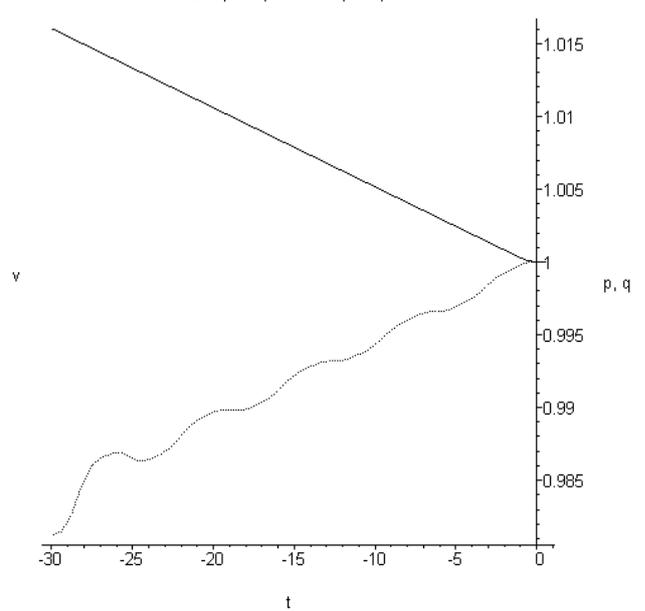


Рис. 3.14.  $p$  – давление  $\tilde{p}_i$ ,  $q$  – давление  $\tilde{p}_e$ ,  
(волнистая линия)

Приведем еще результаты расчетов во внешнем (и самосогласованном) электрическом поле

$$\rho_i F_i^{(pot)} + \rho_i F_i^{(npot)} = -\frac{u_0^2}{x_0} \frac{m_e}{m_i} \rho_0 \tilde{\rho}_i \left[ \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} - E^{qu} \cos^2 \left( \frac{2\pi}{Re^{qu}} \tilde{\xi} \right) \right]. \quad (3.20)$$

$$\rho_e F_e^{(pot)} + \rho_e F_e^{(npot)} = \frac{u_0^2}{x_0} \rho_0 \tilde{\rho}_e \left[ \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} - E^{qu} \cos^2 \left( \frac{2\pi}{Re^{qu}} \tilde{\xi} \right) \right]. \quad (3.21)$$

для следующих условий:

$$E^{qu}=2, Re^{qu}=2, \tilde{p}_e(0) = \tilde{p}_i(0),$$

$$\mathbf{v}(0)=1, \mathbf{r}(0)=1, \mathbf{s}(0)=1/1838, \mathbf{u}(0)=1, \mathbf{p}(0)=1, \mathbf{q}(0)=1,$$

$$\mathbf{D}(\mathbf{v})(0)=0, \mathbf{D}(\mathbf{r})(0)=0, \mathbf{D}(\mathbf{s})(0)=0, \mathbf{D}(\mathbf{u})(0)=0, \mathbf{D}(\mathbf{p})(0)=0, \mathbf{D}(\mathbf{q})(0)=0.$$

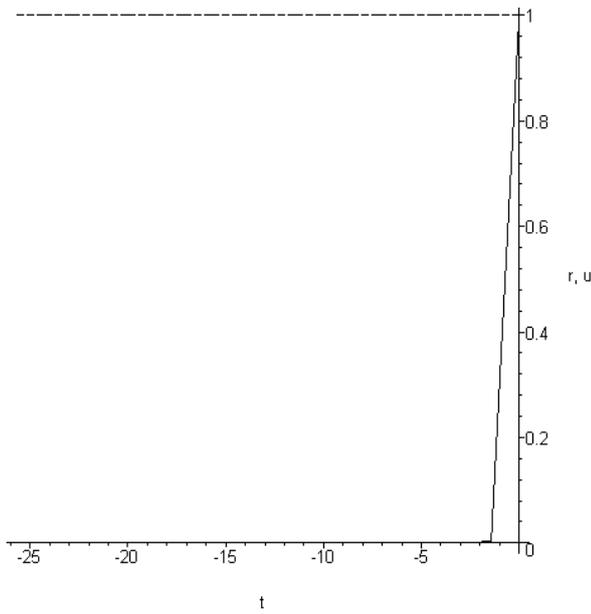


Рис. 3.15.  $r$  – плотность  $\tilde{\rho}_i$ ,  $u$  – скорость  $\tilde{u}$ .

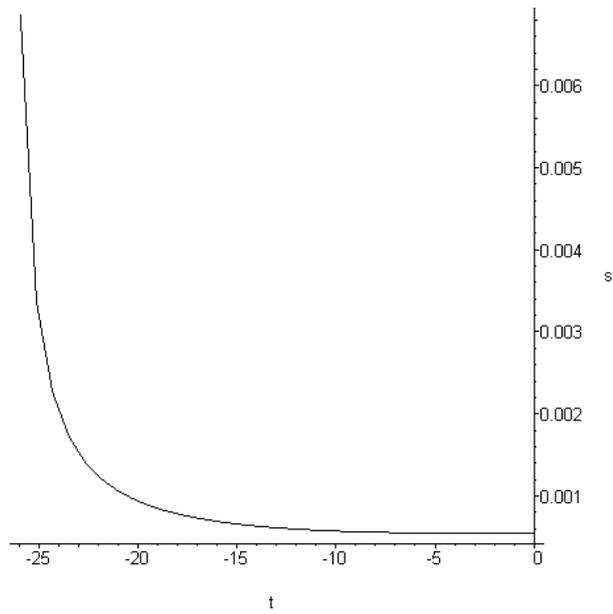


Рис. 3.16.  $s$  – плотность  $\tilde{\rho}_s$ .

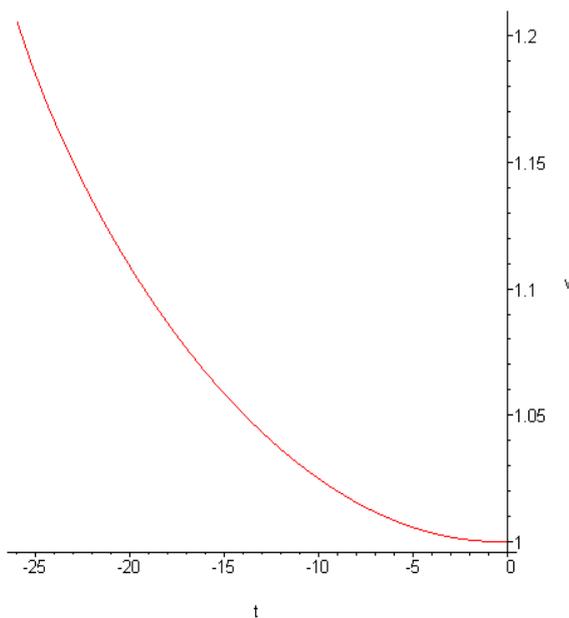


Рис. 3.17.  $v$  – самосогласованный потенциал  $\tilde{\varphi}$ .

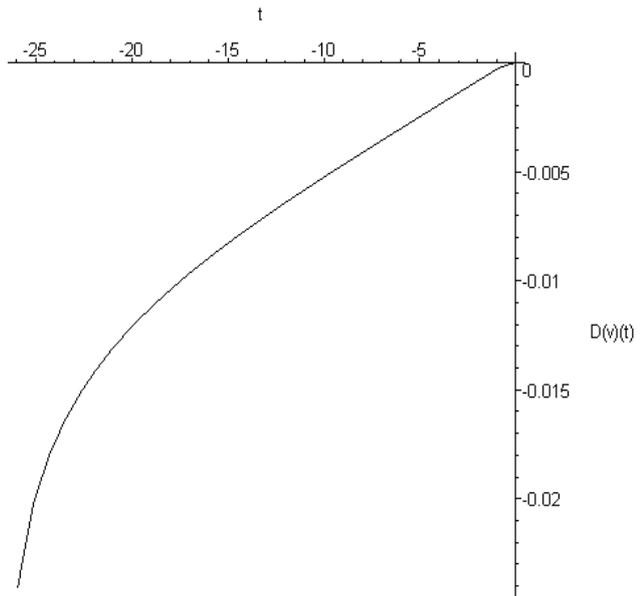


Рис. 3.18. Производная от потенциала  $\tilde{\varphi}$ .

Из расчетов следует, что в подвижной системе координат, движение которой осуществляется с фазовой скоростью, неразрушающийся солитон имеет скорость, равную фазовой скорости. Из расчетов, представленных на рисунках, следует также, что в условиях сверхпроводимости при отсутствии образования химической связи происходит эстафетное движение солитонной системы – «ион решетки-электрон». Как видим разрушение сверхпроводимости есть разрушение движущейся солитонной системы, которое зависит от многих условий.

Возникает проблема поиска высокотемпературных сверхпроводящих материалов. С позиции квантовой гидродинамики солитонов проблема сводится к поиску материалов, решетки которых обеспечивают движение неразрушающихся солитонов. По моему убеждению, такие материалы нужно специально создавать (конструировать), используя технологию создания материалов со специальным упорядоченным введением квантовых точек на основе предлагаемой теории. В настоящее время технология создания материалов с квантовыми точками уже существует в других приложениях.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Alexeev B.V. Generalized Boltzmann physical kinetics. – Amsterdam: Elsevier, 2004. 368 с.
2. Алексеев Б.В. Нелокальная физика. Релятивистская теория. – Lambert, 2011. 508 с.
3. Алексеев Б.В., Овчинникова И.В. Нелокальная физика. Релятивистская теория. – Lambert, 2011. 416 с.
4. Алексеев Б.В. Математическая кинетика реагирующих газов. – М.: Наука, 1982. 424 с.
5. Alexeev B.V. The generalized Boltzmann equation, generalized hydrodynamic equations and their applications // Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. 1994. V. 349. P. 417–443.
6. Alexeev B.V. The generalized Boltzmann equation // Physica A. 1995. V. 216. P. 459–468.
7. Алексеев Б.В. Обобщенная бoльцмановская физическая кинетика. Обзор // Теплофизика высоких температур. 1997. Т. 35. № 1. С. 129–146.
8. Алексеев Б.В. Физические основы обобщенной бoльцмановской кинетической теории газов. Обзор // Успехи физических наук. 2000. Т. 170. № 6. С. 649–679.
9. Алексеев Б.В. Физические принципы обобщенной бoльцмановской кинетической теории ионизованных газов. Обзор // Успехи физических наук. 2003. Т. 173. № 2. С. 139–167.
10. Alexeev B.V. Generalized quantum hydrodynamics and principles of non-local physics // J. Nanoelectron. Optoelectron. 2008. V. 3. P. 143–158.
11. Alexeev B.V. Application of generalized quantum hydrodynamics in the theory of quantum soliton's evolution // J. Nanoelectron. Optoelectron. 2008. V. 3. P. 316–328.
12. Alexeev B.V. Generalized theory of Landau damping // J. Nanoelectron. Optoelectron. 2009. V. 4. P. 186–199.
13. Alexeev B.V. Generalized theory of Landau damping in collisional media // J. Nanoelectron. Optoelectron. 2009. V. 4. P. 379–393.
14. Alexeev B.V., Ovchinnikova I.V. The generalized relativistic kinetic and hydrodynamic theory. Part 1. // J. Nanoelectron. Optoelectron. 2010. V. 5. P. 360–373.
15. Alexeev B.V., Ovchinnikova I.V. The generalized relativistic kinetic and hydrodynamic theory. Part 2. // J. Nanoelectron. Optoelectron. 2010. V. 5. P. 374–390.
16. Alexeev B.V. Problems of antimatter after Big Bang, dark energy and dark matter. Solutions in the frame of non-local physics. ArXiv, 1012.5286 (physics. gen-ph). 2010.
17. Alexeev B.V. Solution of the dark matter problem in the frame of the non-local physics. ArXiv, 1007.2800v2. 2011.
18. Алексеев Б.В. Обобщенная квантовая гидродинамика // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 3. С. 3–19.
19. Bell J.S. On the Einstein Podolsky Rosen paradox // Physics. 1964. V. 1. № 3. P. 195–200.
20. Aspect A., Dalibard J., Roger G. Experimental test of Bell's inequalities using time-varying analysers // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. P. 1804–1807.
21. Reynolds C.A., Serin B., Wright W.H., Nesbitt L.B. Superconductivity of isotopes of mercury // Phys. Rev. 1950. V. 78. № 4. P. 487.
22. Maxwell E. Isotope effect in superconductivity of mercury // Phys. Rev. 1950. V. 78. № 4. P. 477.
23. Fröhlich H. Theory of the superconductive state. I. The ground state at the absolute zero of temperature // Phys. Rev. 1950. V. 79. P. 845–856.
24. Bardeen J. Zero-point vibrations and superconductivity // Phys. Rev. 1950. V. 79. P. 167–167.
25. Hirsch J.E. Did Herbert Fröhlich predict or postdict the isotope effect in superconductors? ArXiv:1108.3835v2 [cond-mat.supr-con]. 18 Oct. 2011.
26. Bardeen J., Cooper L.N., Schrieffer J.R. Microscopic theory of superconductivity // Phys. Rev. 1957. V. 106. P. 162–164.

## О СВЯЗИ ПАРОВОГО И ФЛЕГМОВОГО ЧИСЕЛ В ПРОЦЕССАХ РЕКТИФИКАЦИИ

**М.К. Захаров, профессор**

*кафедра Процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина*

*МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

*e-mail: mkzakharov@gmail.com*

**П**оказано, что при определенных допущениях результаты расчета процесса ректификации зависят только от флегмового числа. Паровое число отгонной колонны не является независимой переменной: оно всегда зависит от флегмового числа.

*The effect of distillation (rectification) depends completely on reflux ratio. Vapour number depends on reflux ratio.*

**Ключевые слова:** ректификация, флегмовое число, паровое число.

**Key words:** rectification, distillation, reflux ratio, vapour number.

При разделении жидких смесей методом ректификации качество получаемых продуктов зависит от размеров колонны и затрат теплоты на процесс. Оптимальный вариант ведения процесса соответствует минимальным суммарным приведенным затратам, учитывающим все расходы на осуществление процесса.

Различают проектный расчет ректификационной колонны (когда требуется определить размеры колонны и режимные характеристики процесса) при заданной степени разделения исходной смеси, поверочный (при известных размерах колонны и характеристиках процесса определяют качество получаемых продуктов разделения) и проектно-поверочный.

Вопрос определения числа независимых переменных (числа степеней свободы) химико-технологических объектов, в том числе ректификационных колонн непрерывного действия, рассмотрен достаточно подробно [1–7]. В работе [6] показано, что число степеней свободы инвариантно относительно метода расчета процесса ректификации (проектного, поверочного или проектно-поверочного).

Рассмотрим ректификацию бинарной смеси в адиабатных условиях и допущении незначительного перепада давления в колонне, то есть принимая теплопотери и перепад давления на каждой тарелке равными нулю\*. Дополнительно примем:

- равенство давлений в конденсаторе, в кипятильнике и в колонне,
- равенство давлений исходной смеси и на тарелке питания,
- подача флегмы при температуре ее кипения.

Исходная бинарная смесь характеризуется следующими 4 величинами: поток  $L_1 \frac{\text{кмоль}}{\text{с}}$ , состав исходной смеси  $x_1$ , температура и давление. Тогда число независимых переменных равно трем.

\* При этом пренебрегаем влиянием давления на равновесие разделяемой системы. При гидравлическом расчете колонны и расчете теплообменников перепад давления в колонне, естественно, должен учитываться.

При заданных составах верхнего ( $X_2$ ) и нижнего ( $x_0$ ) продуктов (их потоки определяются из материальных балансов) остается одна независимая переменная (одна степень свободы) – это флегмовое число  $R$ .

Таким образом, при сформулированной проектной задаче расчета процесса ректификации и необходимое число теоретических тарелок (и реальных – тоже, с учетом их к.п.д.), и затраты теплоты в кипятильнике (и хладоагента – в конденсаторе) зависят лишь от величины флегмового числа.

Введённое в ряде учебников и научных работах [8–11] понятие парового числа  $\theta$ , равного отношению потока пара  $D$  в колонне к потоку отводимого кубового остатка  $L_0$ , не является независимой характеристикой процесса ректификации. Величина  $\theta$  непосредственно зависит от флегмового числа  $R$ . Найдем эти зависимости при различных агрегатных состояниях исходной смеси и допущении о равенстве скрытых теплот парообразования компонентов смеси. При переменной по высоте колонны величине скрытой теплоты парообразования смеси полученные ниже зависимости будут более сложными.

В простейшем случае (при подаче в колонну жидкости в насыщенном состоянии, то есть при **температуре кипения**) внешние ( $L_1, L_0, \Pi$ ) и внутренние потоки жидкости ( $L, L'$ ) и пара  $D$  в колонне (рис. 1а) связаны соотношениями [7, 9–11]:

$$\Pi = L_1 \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0}; \quad (1)$$

$$L_0 = L_1 \frac{x_2 - x_1}{x_2 - x_0}; \quad (2)$$

$$L = R\Pi \quad (3)$$

$$D = (R + 1)\Pi \quad (4)$$

$$L' = L + L_1 \quad (5)$$

Паровое число  $\theta$  в этом случае с учетом (1) и (2) связано с флегмовым  $R$  следующим отношением:

$$\theta = \frac{D}{L_0} = \frac{\Pi(R+1)}{L_0} = \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_1}(R+1) \quad (6)$$

При питании колонны **насыщенным паром** с концентрацией НКК  $y_1 = x_1$  соотношения (1)–(4) справедливы, а жидкостной поток по всей колонне остается неизменным (при равных или близких теплотах испарения компонентов смеси). Паровой поток  $D'$  в отгонной колонне (рис. 1б) меньше парового потока в укрепляющей колонне  $D = (R+1)\Pi$  на величину  $L_1$ :

$$D' = D - L_1 = \Pi(R+1) - L_1 \quad (7)$$

Следует отметить, что уровень подачи пара в колонну ниже, нежели при подаче жидкости, а флегмовое число, как правило, больше при подаче пара, так как минимальное флегмовое

число в этом случае больше, чем при подаче жидкости. Сравнительный анализ затрат теплоты – отдельная задача. Она подробно рассмотрена в [12].

Паровое число в отгонной колонне при подаче исходной смеси в виде пара:

$$\theta = \frac{D'}{L_0} = \frac{\Pi(R+1) - L_1}{L_0} = \frac{\Pi R + \Pi - L_1}{L_0} = \frac{\Pi}{L_0} R - 1,$$

так как  $L_1 - \Pi = L_0$ .

С учетом уравнений (1) и (2) получаем

$$\theta = \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_1} R - 1. \quad (8)$$

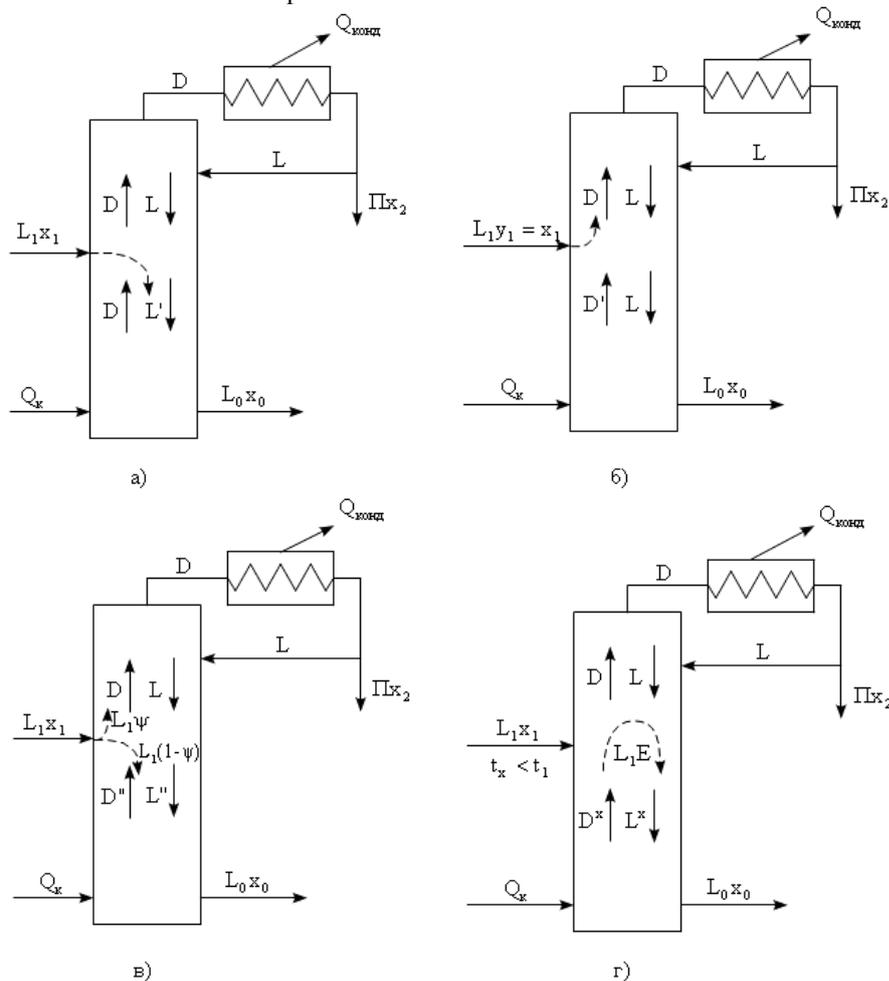


Рис. 1. Внутренние потоки в колонне при различных агрегатных состояниях исходной смеси. а – кипящая жидкость, б – насыщенный пар, в – парожидкостная смесь, г – «холодная» смесь.

В общем случае (при питании колонны **парожидкостной смесью** с массовой долей пара  $\psi$ ) паровой поток  $D''$  в отгонной колонне (рис. 1в) меньше, чем в укрепляющей на величину  $L_1\psi$ :

$$D'' = D - L_1\psi$$

и паровое число  $\theta$  зависит от флегмового числа  $R$  следующим образом:

$$\theta = \frac{D - L_1\psi}{L_0} = \frac{\Pi(R+1)}{L_0} - \frac{L_1}{L_0}\psi.$$

С учётом соотношений (1) и (2) получаем

$$\theta = \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_1}(R+1) - \frac{x_2 - x_0}{x_2 - x_1}\psi. \quad (9)$$

Естественно, что при  $\psi=0$  (кипящая жидкость) формула (9) обращается в формулу (6).

При  $\psi=1$  она обращается в (8). В самом деле, при  $\psi=1$  паровое число:

$$\begin{aligned}\theta &= \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_1} (R + 1) - \frac{x_2 - x_0}{x_2 - x_1} = \\ &= \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_1} R + \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_1} - \frac{x_2 - x_0}{x_2 - x_1} = \\ &= \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_1} R + \frac{x_1 - x_0 - x_2 + x_0}{x_2 - x_1}\end{aligned}$$

или

$$\theta = \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_1} R - 1. \quad (8)$$

При питании колонны «холодной» исходной смесью (ее температура  $t_x$  меньше температуры кипения этой смеси  $t_1$ ) к потоку флегмы  $L$  в укрепляющей колонне на тарелке питания добавляется жидкостной поток  $L_1 E$  (рис. 1г),

где  $E = 1 + \frac{c(t_1 - t_x)}{r}$ ,  $c$  – теплоемкость исходной

смеси,  $r$  – теплота парообразования. Очевидно, что для холодной смеси  $E > 1$ . При этом полный жидкостной поток в отгонной колонне  $L^x$  равен сумме  $L + L_1 E$ , а паровой –  $D^x$  должен быть больше  $D$  (в укрепляющей колонне) на величину  $(E - 1)L_1$ , необходимую для подогрева

исходной смеси до температуры кипения, то есть

$$D^x = D + (E - 1)L_1. \quad (10)$$

Паровое число в отгонной части колонны в этом случае:

$$\begin{aligned}\theta &= \frac{D^x}{L_0} = \frac{D + (E - 1)L_1}{L_0} = \frac{\Pi(R + 1) + (E - 1)L_1}{L_0} = \\ &= \frac{\Pi(R + 1)}{L_0} + \frac{(E - 1)L_1}{L_0} = \frac{\Pi}{L_0} (R + 1) + \frac{L_1}{L_0} (E - 1).\end{aligned}$$

С учетом соотношений (1) и (2) получаем

$$\theta = \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_1} (R + 1) + \frac{x_2 - x_0}{x_2 - x_1} (E - 1). \quad (11)$$

Так как величина  $E$  для парожидкостной исходной смеси равна  $1 - \psi$ , то очевидно, что  $\psi = 1 - E$  и формула (11) переходит в (9) (и наоборот).

В заключение отметим, что выбор состояния исходной смеси является дополнительной степенью свободы. При фиксированных требованиях к качеству получаемых продуктов и определенном состоянии исходной смеси единственным параметром, определяющим процесс ректификации (затраты теплоты в кипятильнике колонны, холода в конденсаторе, размеры и стоимость колонны и др.) является флегмовое число.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Gilliland S.R., Reed C.F. Degrees of freedom of a rectification column // 2<sup>nd</sup> Eng. Chem. 1942. V. 34. № 5. P. 551–561.
2. Бенедек П., Ласло А. Научные основы химической технологии: пер с нем. под ред. П.Г. Романкова, М.И. Курочкиной. – Л.: Химия, 1970. 367 с.
3. Kwauk M. Specification of design variables // In: Henley E.J., Seader J.D. Equilibrium stage separation operations in chemical engineering. – NY: John Wiley & Sons, 1956. P. 239–269.
4. Серафимов Л.А. Вариантность термодинамических систем // Ученые записки МИТХТ. 1999. Вып. 1. С. 4–13.
5. Серафимов Л.А. Вариантность термодинамических систем. Продолжение // Ученые записки МИТХТ. 1999. Вып. 2. С. 13–14.
6. Фролкова А.К., Хахин Л.А. К определению числа степеней свободы химико-технологических объектов (на примере ректификационной колонны) // Хим. технология. 2009. Т. 10. № 4. С. 237–245.
7. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А., Захаренко В.В., Зиновкина Т.В., Таран А.Л., Костанян А.Е. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: в 2-х кн. / Под общ. ред. В.Г. Айнштейна. – М.: Университетская книга, Логос, Физматкнига, 2006. Кн. 1. 872 с. Кн. 2. 912 с.
8. Скобло А.И., Молоканов Ю.К., Владимиров А.И., Щелкунов В.А. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. 677 с.
9. Львов С.В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. 163 с.
10. Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П. Научные основы процессов ректификации : в 2-х т. / Под ред. Л.А. Серафимова. – М.: Химия, 2004. Т. 1. 270 с.
11. Хахин Л.А. Разработка энтропийной оценки работы ректификационных колонн и функциональных комплексов: дис. ... канд. техн. наук. – М., 2009. 219 с.
12. Захаров М.К., Старостина Ю.А., Назаров Д.Г. О целесообразности питания ректификационной колонны исходной смесью в виде пара // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 6. С. 23–29.

## ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ВЕЩЕСТВ С ПРОМЫВКОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ

Г.А. Носов, заведующий кафедрой, Д.А. Попов, научный сотрудник,

Н.И. Казеева, аспирант, Д.С. Яковлев, аспирант

кафедра Процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: nosovga@mail.ru

**В**ыполнен теоретический анализ процесса однократной перекристаллизации веществ из раствора с промывкой кристаллической фазы. Установлено влияние различных технологических параметров на выход продуктов разделения, их состав и энергетические затраты. Theoretical analysis of one-fold recrystallization of substances from a solution with washing of the crystal phase was carried out. The influence of various technological parameters on the yield of the separation products, their structure and power expenses was established.

**Ключевые слова:** перекристаллизация, очистка веществ от примесей, промывка кристаллической фазы.

**Key words:** recrystallization, cleaning of substances from impurities, washing of crystal phase.

Перекристаллизация широко используется для разделения и очистки различных веществ от примесей [1–4]. При этом исходное вещество первоначально растворяют в том или ином растворителе. Далее при охлаждении раствора ниже температуры его насыщения производится процесс перекристаллизации. После разделения полученной суспензии получают очищенный продукт в кристаллическом виде и маточник, содержащий основную массу примесей.

Подбор растворителей для проведения процесса перекристаллизации обычно производится опытным путем. При этом в зависимости от состава исходного вещества, его фазового состояния и требований к конечным продуктам разделения, а также от свойств используемых растворителей, могут использоваться различные принципиальные схемы разделения.

Если содержание примесей в исходном растворе не велико, то для его очистки могут быть использованы более простые схемы однократной перекристаллизации [2, 3, 5, 6]. При значительном же содержании примесей в исходном веществе, а также высоких требованиях к очищаемым продуктам необходимо уже использовать более сложные схемы перекристаллизации с промывкой полученной кристаллической фазы или же схемы многократной перекристаллизации [2, 4]. Для снижения расхода растворителей на процесс очистки следует применять процесс перекристаллизации с их регенерацией.

В настоящей работе теоретически рассмотрен процесс однократной перекристаллизации веществ с промывкой кристаллической фазы на стадии разделения полученной суспензии и без регенерации растворителей. Такой процесс может быть осуществлен по крайней мере в трех вариантах, принципиальные схемы которых приведены на рис. 1.

На рис. 1а показана простейшая схема однократной перекристаллизации без возврата раствора, полученного при промывке кристаллической фазы, на предшествующие стадии разделения (**вариант 1**). При реализации такого процесса исходное вещество  $F_T$  в твердом виде с концентрацией  $x_{TA}$  очищаемого компонента  $A$  и температурой  $t_T$  подается на стадию растворения  $H$ , где смешивается с растворителем с высокой растворяющей способностью  $P$ , содержащим  $x_{PA}$  очищаемого вещества  $A$  и температурой  $t_P$ . Здесь же производится нагрев смеси до требуемой температуры  $t_F$  путем подвода тепла  $Q_H$ . При этом получается раствор  $F$  с концентрацией компонента  $A$  равной  $x_{FA}$ . Полученный раствор  $F$  далее подается на стадию кристаллизации  $Kp$ . Здесь раствор  $F$  охлаждают до температуры фракционирования  $t_\Phi$ , лежащей в интервале между температурами ликвидуса и солидуса смеси, путем отвода тепла  $Q_o$ .

Полученную на стадии кристаллизации суспензию, состоящую из кристаллической  $K_1$  и жидкой  $M_1$  фаз, направляют на стадию сепарации  $\Phi_1$ . В результате получают кристаллическую фракцию  $S_1$  с концентрацией  $x_{SA1}$  и жидкую фракцию  $L_1$  с концентрацией  $x_{LA1}$  целевого компонента  $A$ .

После стадии сепарации  $\Phi_1$  отделенная кристаллическая фракция  $S_1$  направляется на стадию промывки  $Pr$ , где осуществляется ее промывка растворителем  $V$  с концентрацией  $x_{VA}$ . Промывку можно проводить тем же растворителем, что подается на стадию растворения, или же ее можно осуществлять другими индивидуальными растворителями. Кроме того, на стадии промывки можно использовать также растворители бинарного состава.

После стадии промывки  $Pr$  полученную суспензию, состоящую из кристаллической  $K_2$  с концентрацией  $x_{KA2}$  и жидкой фазы  $M_2$  с концентрацией  $x_{MA2}$ , направляют на стадию

сепарации  $\Phi_2$ . После разделения получается кристаллическая фракция  $S_2$  с концентрацией  $x_{SA2}$  и жидкая фракция  $L_2$  с концентрацией  $x_{LA2}$ . Очевидно, содержание целевого компонента и

примеси в промытой кристаллической фазе  $S_2$  и растворе  $L_2$ , а также их выход зависят от вида растворителя  $V$ , его относительного расхода и от температуры  $t_V$ .

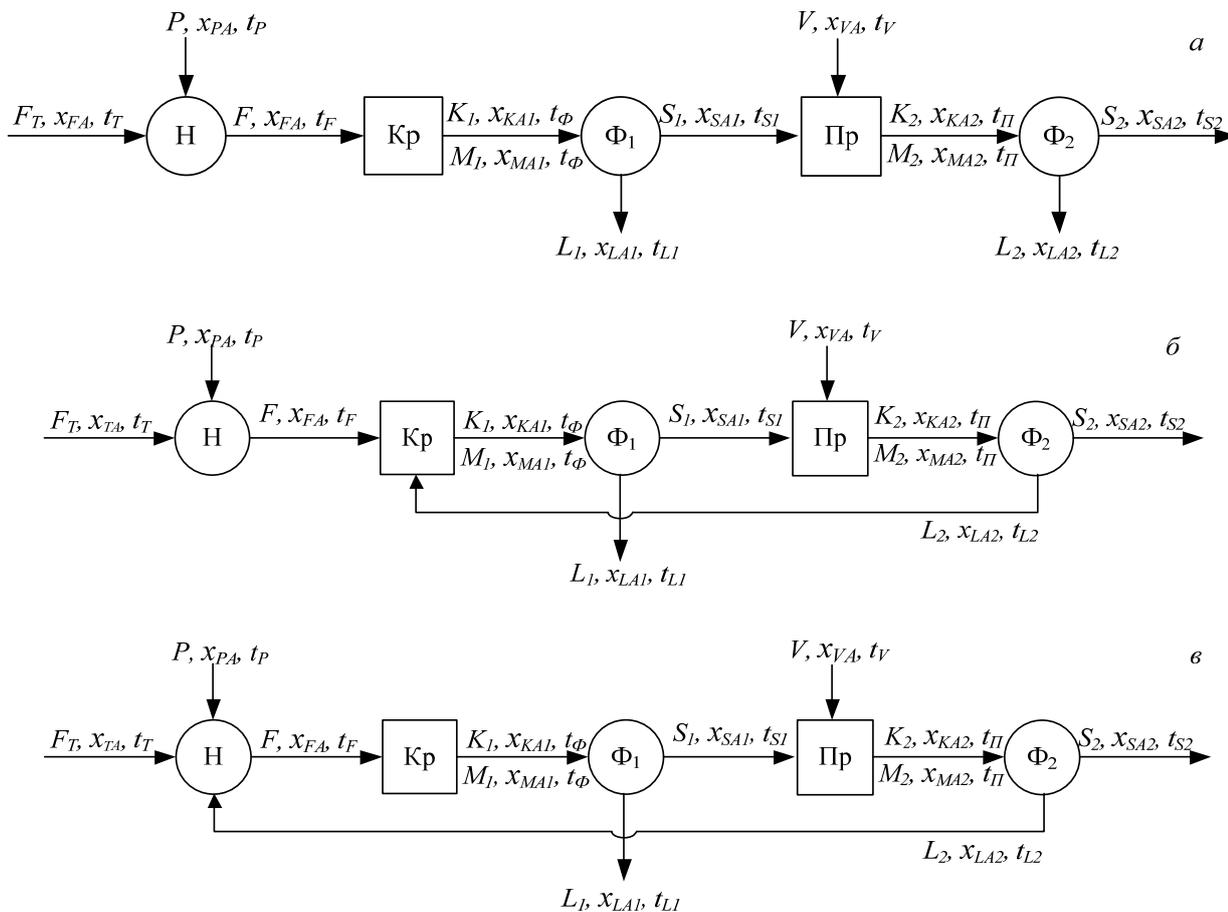


Рис. 1. Принципиальные схемы процесса перекристаллизации с промывкой кристаллической фазы.

Здесь следует отметить, что при проведении стадии промывки имеет место не только удаление захваченного кристаллами маточника, но может происходить частичное растворение кристаллической фазы. Последнее может привести к определенному снижению выхода очищенных продуктов. Для повышения выхода очищенных продуктов, а также снижения расхода растворителей на процесс разделения можно использовать схемы перекристаллизации с возвратом раствора  $L_2$ , полученного после промывки, на предшествующей стадии разделения. На рис. 1б показана схема перекристаллизации с возвратом промывного раствора  $L_2$  на стадию кристаллизации (**вариант 2**), а на рис. 1в приведена схема перекристаллизации с возвратом промывного раствора на стадию растворения (**вариант 3**).

Для снижения расходов растворителей  $P$  и  $V$  отводимые маточники  $L_1$  и  $L_2$  могут быть направлены на стадии регенерации растворителей, которые в зависимости от физико-

химических свойств очищаемых веществ и свойств растворителей могут осуществляться с использованием процессов выпаривания, выпарной кристаллизации, дистилляции или ректификации. При этом кубовые остатки, обогащенные примесями, могут быть далее направлены на дополнительные стадии извлечения из них ценных компонентов или же быть подвергнуты термической утилизации.

Анализ процесса перекристаллизации с промывкой кристаллической фазы показал, что его эффективность существенно зависит от выбора варианта его применения.

Рассмотрим первоначально процесс разделения для **варианта 1**, показанного на рис.1.а. Материальный баланс **стадии растворения** для данного варианта описывается уравнениями:

$$F_T + P = F, \tag{1}$$

$$F_T x_{TA} + P x_{PA} = F x_{FA}, \tag{2}$$

$$F_T y_T + P y_P = F y_F, \tag{3}$$

где  $y_T, y_P, y_F$  – содержание примеси в исходном веществе  $F_T$ , растворителе  $P$  и в получаемом растворе  $F$ .

При совместном рассмотрении уравнений (1) и (2) получается следующая зависимость для расчета коэффициента расхода растворителя  $P$  для получения раствора  $F$  с заданной концентрацией  $x_{FA}$

$$a_P = \frac{P}{F} = \frac{x_{TA} - x_{FA}}{x_{TA} - x_{PA}}, \quad (4)$$

Зная коэффициент расхода растворителя  $a_P$ , из выражения (4) можно определить концентрацию получаемого раствора  $F$ :

$$x_{FA} = \frac{F_T x_{TA} + P x_{PA}}{F} = x_{TA}(1 - a_P) + a_P x_{PA}. \quad (5)$$

При этом содержание примеси в растворе  $F$  будет соответственно равно

$$y_F = \frac{y_T + a_P y_P}{1 + a_P}. \quad (6)$$

Уравнение теплового баланса стадии растворения имеет вид

$$F_T c_T t_T + P c_P t_P + Q_H = F c_F t_F + F_T r_T \quad (7)$$

где  $t_P$  – температура растворителя  $P$ ;  $r_T$  – теплота растворения исходного продукта;  $c_T, c_P, c_F$  – теплоемкости исходного продукта, получаемого раствора, растворителя.

При этом удельный расход тепла  $q_H$  составляет

$$q_H = \frac{Q_H}{F} = (1 - a_P)(r_T - c_T t_T) + c_F t_F - a_P c_P t_P \quad (8)$$

Материальный баланс стадии кристаллизации описывается уравнениями:

$$F = K_1 + M_1, \quad (9)$$

$$F x_{FA} = K_1 x_{KA1} + M_1 x_{MA1}, \quad (10)$$

$$F y_F = K_1 y_{K1} + M_1 y_{M1}, \quad (11)$$

где  $x_{KA1}$  и  $y_{K1}$  – содержание очищаемого компонента  $A$  и примеси в кристаллической фазе  $K_1$ ;  $x_{MA1}$  и  $y_{M1}$  – содержание очищаемого компонента  $A$  и примеси в маточнике  $M_1$ .

Решая совместно эти уравнения (9) и (10), получим следующую зависимость для расчета относительного выхода кристаллической фазы на стадии кристаллизации:

$$\beta_{K1} = \frac{K_1}{F} = (1 + a_P) \frac{x_{FA} - x_{MA1}}{x_{KA1} - x_{MA1}}, \quad (12)$$

В выражение (12) входят неизвестные пока значения  $x_{KA1}$  и  $x_{MA1}$ . В случае разделения смесей, не образующих твердых растворов (смеси эвтектического типа), концентрация кристаллической фазы равна  $x_{KA1} = 1$ . Если же

для эвтектикообразующей смеси к тому же линии ликвидуса близки к прямым, то для аналитического описания зависимости состава маточника от температуры охлаждения смеси  $t_\phi$  на стадии кристаллизации можно использовать выражение [2]

$$x_{MA1} = a + b t_\phi, \quad (13)$$

где  $a$  и  $b$  – постоянные коэффициенты, характерные для рассматриваемой смеси.

Для многих бинарных смесей линии ликвидуса хорошо описываются уравнением Шредера, полученным для идеальных растворов [2]:

$$\ln(x_M) = b - \frac{a}{T} \quad \text{или} \quad x_M = \exp(b - \frac{a}{T}), \quad (14)$$

где  $x_M$  – мольное содержание (концентрация) кристаллизующегося компонента в маточнике при текущей температуре  $t$ ;  $b = r_A / R T_A$ ;  $a = r_A / R$ ;  $r_A$  – мольная теплота растворения кристаллизующегося компонента;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T_A = 273 + t_A$  – температура растворения кристаллизующегося компонента в градусах Кельвина;  $T = 273 + t$  – текущая температура охлаждения смеси в градусах Кельвина.

Если равновесие рассматриваемой смеси сильно отличается от поведения идеальных растворов, то для описания зависимости  $x_M = f(t_\phi)$  можно использовать полином вида  $x_M = A_0 + A_1 t + A_2 t^2 + \dots$ , где  $A_0, A_1, A_2, \dots$  – постоянные коэффициенты, характерные для рассматриваемой смеси.

Для частного случая разделения эвтектикообразующих смесей с линиями ликвидуса, близкими к прямым, уравнение для расчета выхода кристаллической фазы (13) с учетом зависимости (12) будет иметь вид

$$\beta_{K1} = (1 + a_P) \frac{x_{FA} - (a + b t_\phi)}{x_{KA1} - (a + b t_\phi)}. \quad (16)$$

При этом содержание кристаллической фазы в получаемой суспензии описывается уравнением:

$$\varphi_{K1} = \frac{K_1}{F} = \frac{K_1}{K_1 + M_1} = \frac{x_{FA} - x_{MA1}}{x_{KA1} - x_{MA1}}. \quad (17)$$

При совместном рассмотрении уравнений (9) и (11) получается следующая зависимость для расчета содержания примесей в маточнике:

$$y_{M1} = \frac{(1 + a_P) y_F - \beta_{K1} y_{K1}}{1 + a_P - \beta_{K1}}. \quad (18)$$

Уравнение теплового баланса стадии кристаллизации для рассматриваемого варианта перекристаллизации имеет вид:

$$F c_F t_F + K r_{KP} = K_1 c_{K1} t_\phi + M_1 c_{M1} t_\phi + Q_O, \quad (19)$$

где  $c_{K1}$  и  $c_{M1}$  – теплоемкости кристаллической фазы  $K_1$  и маточника  $M_1$ ;  $r_{KP}$  – теплота

кристаллизации очищаемого вещества;  $t_{\phi}$  – температура охлаждения раствора на стадии кристаллизации.

Из уравнения (18) получается следующая зависимость для расчета удельной теплоты отводимой на стадии охлаждения:

$$q_o = \frac{Q_o}{F_T} = \beta_{K1}(r_{KP} - c_{K1}t_{\phi}) + (1 + a_P)c_{FT} - (1 - \beta_{K1})c_{M1}t_{\phi}. \quad (20)$$

Материальный баланс **стадии сепарации**  $\Phi_1$  описывается уравнениями:

$$K_1 + M_1 = S_1 + L_1, \quad (21)$$

$$K_1 x_{KA1} + M_1 x_{MA1} = S_1 x_{SA1} + L_1 x_{LA1}, \quad (22)$$

$$K_1 y_{K1} + M_1 y_{M1} = S_1 y_{S1} + L_1 y_{L1}, \quad (23)$$

где  $x_{SA1}, y_{S1}$  – содержание целевого компонента и примеси в отделенной кристаллической фазе  $S_1$ ;  $x_{LA1}, y_{L1}$  – содержание целевого компонента и примеси в отделенном маточнике  $L_1$ .

При совместном рассмотрении уравнений (21) и (22) для случая, когда  $x_{MA1} = x_{LA1}$ , получается следующая зависимость для расчета выхода отделенной кристаллической фазы:

$$\beta_{S1} = \frac{S_1}{F_T} = \beta_{K1} \frac{x_{KA1} - x_{MA1}}{x_{SA1} - x_{MA1}} = (1 + a_P) \frac{x_{FA} - x_{MA1}}{x_{SA1} - x_{MA1}}. \quad (24)$$

В уравнение (24) входит неизвестная пока величина  $x_{SA1}$ . Эта величина зависит от полноты отделения маточника от кристаллической фазы и состава маточника  $x_{MA1}$ . Для оценки эффективности отделения маточника от кристаллической фазы часто используют коэффициент захвата маточника кристаллической фазы [2], который в рассматриваемом процессе можно определить, используя выражение

$$m_1 = \frac{x_{KA1} - x_{SA1}}{x_{KA1} - x_{MA1}}. \quad (25)$$

Зная величину  $m_1$  из выражения (25), можно определить содержание целевого компонента А в отделенной кристаллической фазе

$$x_{SA1} = x_{KA1} - m_1(x_{KA1} - x_{MA1}). \quad (26)$$

После подстановки  $x_{SA1}$  в выражение (24) получается следующая зависимость:

$$\beta_{S1} = \frac{\beta_{K1}}{1 - m_1} = \frac{(1 + a_P)(x_{FA} - x_{MA1})}{(1 - m_1)(x_{KA1} - x_{MA1})}. \quad (27)$$

При совместном рассмотрении уравнений (21) и (23) с учетом коэффициента захвата маточника  $m_1$  можно определить содержание примеси в отдельной кристаллической фазе:

$$y_{S1} = (1 - m_1)y_{K1} - m_1 y_{M1}. \quad (28)$$

Материальный баланс **стадии промывки** описывается уравнениями:

$$S_1 + V = K_2 + M_2, \quad (29)$$

$$S_1 x_{SA1} + V x_{VA} = K_2 x_{KA2} + M_2 x_{MA2}, \quad (30)$$

$$S_1 y_{S1} + V y_V = K_2 y_{K2} + M_2 y_{M2}, \quad (31)$$

где  $x_{VA}$  и  $y_V$  – содержание целевого компонента и примеси в растворителе  $V$ , подаваемом на стадию промывки;  $x_{KA2}$  и  $y_{K2}$  – то же самое в кристаллической фазе, получаемой на стадии промывки  $K_2$ ;  $x_{MA2}$  и  $y_{M2}$  – тоже самое в маточнике  $M_2$ .

При совместном рассмотрении уравнений (29) и (30) получим следующую зависимость для выхода кристаллической фазы:

$$\beta_{K2} = \frac{K_2}{F_T} = \frac{\beta_{S1}(x_{SA1} - x_{MA2}) - a_V(x_{MA2} - x_{VA})}{x_{KA2} - x_{MA2}}, \quad (32)$$

где  $a_V = V/F_T$  – относительный расход растворителя  $V$  на стадии промывки.

В уравнение (32) входит неизвестная величина  $x_{MA2}$ . При этом  $x_{MA2}$  зависит от температуры промывки  $t_{II}$ , т.е. в общем случае величину  $x_{MA2}$  можно определить, используя диаграмму равновесия фаз.

В частном случае, когда для эвтектикообразующих смесей линии ликвидуса близки к прямым, для аналитического описания зависимости состава маточника от температуры  $t_{II}$  можно использовать выражение

$$x_{MA2} = a + b t_{II}. \quad (33)$$

С учетом зависимости (32) уравнение (31) можно представить в виде

$$\beta_{K2} = \frac{\beta_{S1}[x_{SA1} - (a + b t_{II})] - a_V[(a + b t_{II}) - x_{VA}]}{x_{KA2} - (a + b t_{II})}. \quad (34)$$

При этом выход жидкой фазы на стадии промывки  $\beta_{M2} = M_2/F_T$  составляет

$$\beta_{M2} = \beta_{S1} + a_V - \beta_{K2}. \quad (35)$$

При совместном рассмотрении уравнений (29) и (31) получается следующая зависимость для расчета содержания примесей в маточнике  $M_2$ :

$$y_{M2} = \frac{\beta_{S1} y_{S1} + a_V y_V - \beta_{K2} y_{K2}}{\beta_{S1} + a_V - \beta_{K2}}. \quad (36)$$

Тепловой баланс стадии промывки описывается уравнением:

$$S_1 c_{S1} t_{\phi} + V c_V t_V = K_2 c_{K2} t_{II} + M_2 c_{M2} t_{II} + (K_1 - K_2) r_{KP} \quad (37)$$

или

$$\begin{aligned} & \beta_{S1}c_{S1}t_{\Phi} + a_Vc_Vt_V = \\ & \beta_{K2}c_{K2}t_{\Pi} + \beta_{M2}c_{M2}t_{\Pi} + \end{aligned} \quad (38)$$

$$= \beta_{K1}r_T - \beta_{K2}r_T.$$

где  $c_{K2}$  и  $c_{S1}$  – теплоемкости кристаллических фаз  $K_2$  и  $S_1$ ;  $c_V$  и  $c_{M2}$  – теплоемкости растворителя  $V$  и маточника  $M_2$ ,  $r_{KP}$  – теплота кристаллизации целевого компонента.

С учетом зависимостей (16), (24), (34) и (35) уравнение (38) можно также привести к следующему виду, удобному для определения температуры промывки  $t_{\Pi}$ , где

$$\begin{aligned} A &= b(c_P - c_A)(a_Vx_V + \beta_{S1}x_{S1}) - \\ & - b(\beta_{S1} + a_V)[x_{KA2}(c_P - c_A) + c_{K2}]; \\ At_{\Pi}^2 &+ Bt_{\Pi} + C = 0, \\ B &= b(\beta_{S1}c_{S1}t_{\Phi} + a_Vc_Vt_V) + \\ & a(c_P - c_A)[\beta_{S1}x_{SA1} + a_Vx_V - \\ & - x_{KA2}(\beta_{S1} + a_V)] - \\ & - c_P(\beta_{S1} + a_V)(a - x_{KA2}) + \\ & + r_{EP}b(\beta_{S1} + a_V - \beta_{K1}) + \\ & + (c_P - c_{K2})[\beta_{S1}(a - x_{SA1}) + \\ & + a_V(a - x_{VA})], \\ C &= r_P\beta_{S1}(a - x_{SA1}) + r_{EP}a_V(a - x_{VA}) - \\ & - (x_{KA2} - a)(\beta_{S1}c_{S1}t_{\Phi} + a_Vc_Vt_V - \beta_{K1}r_{EP}). \end{aligned} \quad (39)$$

При решении квадратичного уравнения (39) получается выражение для определения температуры промывки:

$$t_{\Pi} = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A}. \quad (40)$$

Анализ уравнения (40) показал, что в нем физический смысл имеет знак «+» перед квадратным корнем.

Зная величину  $t_{\Pi}$  из уравнений (32) и (35) можно определить состав маточника  $x_{MA2}$ , его выход  $\beta_{M2}$ , а также выход кристаллической фазы  $\beta_{K2}$  на стадии промывки.

В случае, когда линию ликвидуса не удастся аппроксимировать линейной зависимостью вида (33), задачи по определению выхода кристаллической фазы  $\beta_{K2}$  и температуры промывки  $t_{\Pi}$  может быть решена методом последовательных приближений, с использованием концентраций  $x_{MA2}$ , установленных по диаграмме равновесия фаз.

На **стадии сепарации**  $\Phi_2$  производится разделение суспензии  $K_2 + M_2$ , полученной после промывки. Материальный баланс данной стадии описывается уравнениями:

$$K_2 + M_2 = S_2 + L_2, \quad (41)$$

$$K_2x_{KA2} + M_2x_{MA2} = S_2x_{SA2} + L_2x_{LA2}, \quad (42)$$

$$K_2y_{K2} + M_2y_{M2} = S_2y_{S2} + L_2y_{L2}, \quad (43)$$

где  $x_{SA2}$  и  $y_{S2}$  – содержание целевого компонента и примеси в очищенном продукте  $S_2$ ;  $x_{LA2}$  и  $y_{L2}$  – то же самое в отделенном маточнике  $L_2$ .

Если стадия сепарации  $\Phi_2$  производится при той же температуре, что и стадия промывки, то можно принять условие  $x_{MA2} = x_{LA2}$ . При совместном рассмотрении уравнений (41) и (42) получается следующая зависимость для расчета выхода отделенной кристаллической фазы:

$$\beta_{S2} = \frac{S_2}{F_T} = \beta_{K2} \frac{x_{KA2} - x_{MA2}}{x_{SA2} - x_{MA2}}. \quad (44)$$

Величину  $x_{SA2}$ , входящую в уравнение (44) можно определить, используя коэффициент захвата маточника  $m_2$  на данной стадии:

$$x_{SA2} = 1 - m_2(1 - x_{LA2}). \quad (45)$$

С учетом зависимости (45) выражение (44) примет вид

$$\beta_{S2} = \beta_{K2} \frac{1 - x_{LA2}}{(1 - m_2)(1 - x_{LA2})} = \frac{\beta_{K2}}{1 - m_2}. \quad (46)$$

Из выражения (41) можно также определить выход промывного раствора  $\beta_{L2} = L_2/F_T$ . Он с учетом зависимости (46) составляет

$$\begin{aligned} \beta_{L2} &= \beta_{K2} + \beta_{M2} - \beta_{S2} = \\ &= \beta_{S1} + a_V - \beta_{S2}. \end{aligned} \quad (47)$$

При совместном рассмотрении уравнений (41) и (43) с учетом выражения (46) получается следующая зависимость для расчета остаточного содержания примеси в кристаллическом продукте  $S_2$ :

$$y_{S2} = (1 - m_2)y_{K2} + m_2y_{M2}. \quad (48)$$

Рассмотрим теперь процесс разделения для **варианта 2**, принципиальная схема которого представлена на рис. 1б. Для расчета стадий растворения Н, промывки Пр и сепарации  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  в данном случае могут быть использованы те же зависимости, что и для варианта 1.

Уравнения материального баланса стадии кристаллизации для рассматриваемого варианта имеют вид:

$$F + L_2 = K_1 + M_1, \quad (49)$$

$$Fx_{FA} + L_2x_{LA2} = K_1x_{KA1} + M_1x_{MA1}, \quad (50)$$

$$Fy_F + L_2y_{L2} = K_1y_{K1} + M_1y_{M1}, \quad (51)$$

При совместном рассмотрении уравнений (49) и (50) получается следующая зависимость для расчета выхода кристаллической фазы на стадии кристаллизации

$$\beta_{K1} = \frac{K_1}{F_T} = \frac{(1+a_P)(x_{FA} - x_{MA1}) + \beta_{L2}(x_{LA2} - x_{MA1})}{x_{KA1} - x_{MA1}} \quad (52)$$

При этом содержание кристаллической фазы в получаемой суспензии описывается уравнением:

$$\varphi_{K1} = \frac{K_1}{F + L_2} = \frac{\beta_{K1}}{1 + a_P + \beta_{L2}} = \frac{(1+a_P)(x_{FA} - x_{MA1}) + \beta_{L2}(x_{LA2} - x_{MA1})}{(1+a_P + \beta_{L2})(x_{KA1} - x_{MA1})} \quad (53)$$

В варианте 3 промывной раствор  $L_2$  возвращается на стадию растворения. При этом материальный баланс данной стадии описывается уравнениями:

$$F_T + P + L_2 = F, \quad (54)$$

$$F_T x_{TA} + P x_{PA} + L_2 x_{LA2} = F x_{FA}, \quad (55)$$

$$F_T y_T + P y_P + L_2 y_{L2} = F y_F, \quad (56)$$

При совместном рассмотрении уравнений (54) и (55) получается следующая зависимость для расчета основного компонента в получаемом растворе  $F$ :

$$x_{FA} = \frac{F_T x_{TA} + P x_{PA} + L_2 x_{LA2}}{F_T + P + L_2} = \frac{x_{TA} + a_P x_{PA} + \beta_{L2}}{1 + a_P + \beta_{L2}}, \quad (57)$$

а при рассмотрении уравнений (54) и (56) можно получить зависимость для расчета содержания примеси в растворе  $F$ :

$$y_F = \frac{y_T + a_P y_P + \beta_{L2} y_{L2}}{1 + a_P + \beta_{L2}}. \quad (58)$$

При расчете процессов, протекающих на стадии кристаллизации Кр, промывки Пр и сепарации  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$ , в данном варианте разделения можно использовать соответствующие уравнения, полученные для варианта 1 с учетом зависимостей (57) и (58). Такой расчет можно осуществить с использованием метода последовательных приближений.

Используя полученные выше теоретические зависимости, был выполнен анализ влияния различных технологических параметров на процесс перекристаллизации с промывкой кристаллической фазы с использованием рассмотренных выше вариантов разделения. Этот анализ был выполнен применительно к смеси нитрат натрия – вода, имеющей диаграмму равновесия фаз эвтектического типа. При этом в качестве растворителя на стадии растворения использовали воду, а в качестве промывной жидкости на стадии промывки использовали воду или этиловый спирт.

На ход рассматриваемого процесса перекристаллизации, как и на обычный процесс кристаллизации [2], сильное влияние оказывает температура охлаждения раствора на стадии кристаллизации  $t_\phi$ . Для всех рассматриваемых вариантов с понижением  $t_\phi$  выход кристаллической фазы  $\beta_{K1}$  возрастает. При этом содержание целевого компонента в маточнике снижается, а количество отводимого тепла на стадии кристаллизации  $q_o$  возрастает.

Проведенные расчеты показали, что параметры стадии промывки сильно зависят от удельного расхода промывной жидкости  $a_V$  и ее температуры  $t_V$ . Было установлено, что при относительно низких значениях температуры промывной жидкости  $t_V$  с увеличением ее расхода наблюдается снижение температуры получаемой на стадии промывки кристаллической суспензии  $t_\Pi$  ниже температуры охлаждения раствора  $F$  на стадии кристаллизации  $t_\phi$  (рис. 2). Это, видимо, связано с тем, что при промывке имеет место частичное растворение кристаллической фазы, которое, как известно, протекает с поглощением тепла. Это особенно проявляется в области малых удельных расходов промывной жидкости  $a_V$  и низких температурах  $t_V$ .

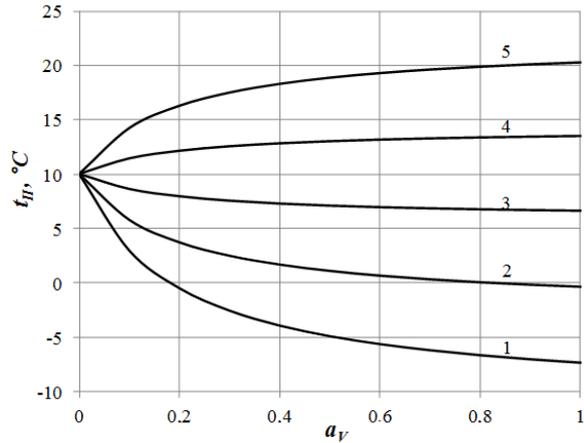


Рис. 2. Зависимость температуры промывки  $t_\Pi$  от относительного расхода промывной жидкости  $a_V$  на стадии промывки при различных температурах промывной жидкости  $t_V$  (вариант 1,  $x_{TA} = 100\%$   $\text{NaNO}_3$ ,  $y_T = 0\%$  примесей,  $t_F = 60^\circ\text{C}$ ,  $t_\phi = 10^\circ\text{C}$ ,  $m = 0.05$ ):  
1 –  $t_V = 10^\circ\text{C}$ ; 2 –  $t_V = 20^\circ\text{C}$ ; 3 –  $t_V = 30^\circ\text{C}$ ;  
4 –  $t_V = 40^\circ\text{C}$ ; 5 –  $t_V = 50^\circ\text{C}$ .

С повышением температуры промывной жидкости  $t_V$  влияние ее расхода  $a_V$  на температуру  $t_\Pi$  снижается. Очевидно при использовании промывной жидкости с температурой  $t_V$  значительно выше температуры кристаллической фазы, поступающей на стадию промывки,  $t_{S1} = t_\phi$  поглощение теплоты растворения частично или полностью компенсируется поступлением тепла с промывной жидкостью. При температурах промывной жидкости  $t_V$  значи-

тельно выше температуры  $t_\Phi$  температура промывки  $t_\Pi$  с увеличением ее расхода  $a_V$  может даже повышаться (см. кривые 4 и 5 на рис. 2).

Характерно, что зависимости содержания основного вещества в получаемой при промывке жидкой фазе (маточнике)  $x_{M2}$  от расхода промывной жидкости  $a_V$  и ее температуры  $t_V$  имеют тот же вид, как  $t_\Pi = f(a_V, t_V)$ . При этом при относительно низких температурах промывной жидкости  $t_V$  с ростом ее расхода  $a_V$  величина  $x_{M2}$  снижается, а при высоких температурах  $t_V$  наблюдается обратная картина. Это связано с изменением температуры  $t_\Pi$ .

Влияние удельного расхода промывной жидкости  $a_V$  и ее температуры  $t_V$  на выход кристаллической фазы на стадии промывки  $\beta_{K2}$  для всех рассматриваемых вариантов показано на рис. 3. С увеличением величин  $a_V$  и  $t_V$  выход  $\beta_{K2}$  уменьшается в результате частичного растворения кристаллической фазы, а при определенных значениях  $a_V$  и  $t_V$  может наблюдаться полное растворение кристаллической фазы. Поэтому производить промывку кристаллов неорганических солей водой при ее значительном расходе  $a_V$  и высокой температуре  $t_V$  невыгодно из-за значительных потерь целевых компонентов с отводимым на стадии сепарации  $\Phi_2$  маточником  $L_2$ . В этом плане более выгодно промывку таких кристаллов проводить с использованием этилового спирта, который практически их не растворяет.

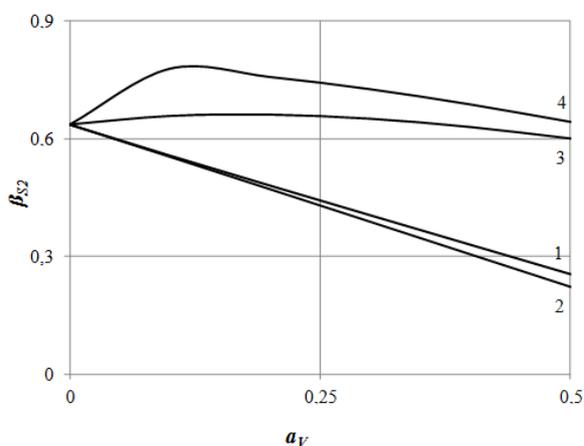


Рис. 3. Зависимость выхода кристаллической фазы  $\beta_{S2}$  от расхода растворителя  $a_V$  ( $a_P = 0.5$ ,  $m_1 = m_2 = 0.05$ ,  $t_\Phi = 10^\circ\text{C}$ ,  $t_V = 20^\circ\text{C}$ ):  
1 – перекристаллизация без рециркуляции  $L_2$ ;  
2 – процесс с возвратом  $L_2$  на стадию кристаллизации; 3 – процесс с возвратом  $L_2$  на стадию растворения; 4 – процесс с возвратом  $L_2$  на стадию растворения и с уменьшением растворителя  $P$  на величину потока  $L_2$ .

Проведенные расчеты показали, что при промывке кристаллов водой возврат маточника  $L_2$  на стадию кристаллизации (вариант 2) относительно слабо отражается на выходе

конечного продукта  $\beta_{S2}$ . Более того, при низком содержании основного вещества в рециркулирующем маточнике  $x_{L2} < x_{MA1}$ , это может привести даже к снижению выхода кристаллической фазы  $\beta_{S2}$  по сравнению с вариантом 1 за счет частичного растворения целевого компонента  $A$  в разбавленном маточнике  $L_2$  и увеличения потока маточника  $L_1$ .

При возврате маточника  $L_2$  на стадию растворения (вариант 3) выход очищенного продукта  $\beta_{S2}$  по сравнению с вариантами 1 и 2 довольно существенно возрастает, так как в этом случае снижаются потери целевого компонента  $\text{NaNO}_3$  с отводимыми маточниками  $L_1$  и  $L_2$ . Характерно, что при этом зависимость  $\beta_{S2} = f(a_V)$  имеет экстремальный характер. Проведенные расчеты показали также, еще большее увеличение выхода очищенного продукта  $\beta_{S2}$  при неизменных параметрах разделения ( $t_\Phi = \text{const}$ ,  $a_V = \text{const}$ ,  $t_V = \text{const}$ ) в случае, когда при возврате маточника  $L_2$  на стадию растворения снижается расход свежего растворителя  $P$  на величину рециркулирующего маточника (кривая 4 на рис. 3).

На рис. 4 показаны зависимости концентрации примесей в промытой кристаллической фазе  $y_{S2}$  от выхода кристаллической фазы на стадии промывки  $\beta_{K2}$  при различном содержании примеси в исходном продукте  $y_T$ . Из представленных данных видно, что с повышением величины  $\beta_{K2}$  концентрация  $y_{S2}$  возрастает. Это особенно проявляется в области высоких значений  $\beta_{K2}$ . Очевидно это связано с тем, что при увеличении  $\beta_{K2}$  происходит концентрирование примесей в маточной жидкости, которая на стадии сепарации  $\Phi_2$  частично захватывается кристаллической фазой. При повышении концентрации примесей в исходном продукте  $y_T$  происходит соответствующее увеличение ее содержания в конечном продукте  $y_{S2}$ .

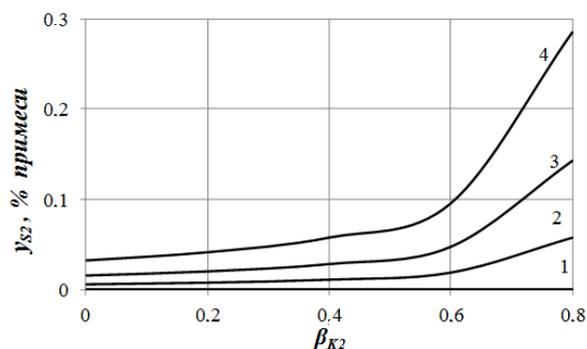


Рис. 4. Зависимость содержания примесей в очищенном продукте  $y_{S2}$  от выхода кристаллической фазы  $\beta_{K2}$  ( $a_P = 0.5$ ,  $x_{FA} = 66.7\%$   $\text{NaNO}_3$ ,  $m_1 = m_2 = 0.05$ ,  $t_\Phi = 10^\circ\text{C}$ ,  $a_V = 0.1$ ,  $t_V = 20^\circ\text{C}$ ):  
1 –  $y_T = 0\%$ ; 2 –  $y_T = 2\%$ ; 3 –  $y_T = 5\%$ ;  
4 –  $y_T = 10\%$  примесей.

Содержание примесей в промытых кристаллах  $y_{S2}$  также существенно зависит от режимов стадии промывки. С увеличением расхода промывной жидкости  $a_V$  концентрация  $y_{S2}$  закономерно снижается (рис. 5). Примерно такое же влияние на процесс очистки оказывает повышение температуры промывной жидкости  $t_V$ .

На эффективность очистки веществ от примесей сильное влияние оказывают способ и параметры стадии сепарации  $\Phi_2$ . При этом, чем полнее на данной стадии отделения жидкая фаза от промытых кристаллов, тем ниже остаточное содержание примесей в конечном продукте  $y_{S2}$  (см. рис. 5).

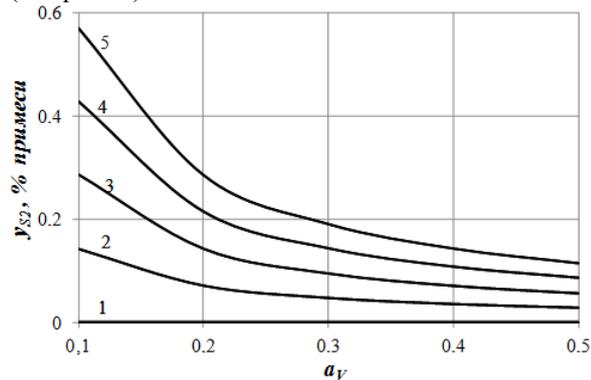


Рис. 5. Зависимость содержания примесей в очищенном продукте  $y_{S2}$  от расхода растворителя  $a_V$  ( $a_P = 0.5$ ,  $x_{FA} = 66.7\%$   $\text{NaNO}_3$ ,  $m_1 = m_2 = 0.05$ ,  $\beta_{K2} = 0.8$ ): 1 –  $m = 0$ ; 2 –  $m = 0.05$ ; 3 –  $m = 0.1$ ; 4 –  $m = 0.15$ ; 5 –  $m = 0.2$ .

В заключение следует также отметить, что использование стадии промывки позволяет существенно повысить степень очистки веществ от примесей при их перекристаллизации по сравнению с обычным процессом перекристаллизации. При этом целесообразность использования рассматриваемых выше схем перекристаллизации с промывкой кристаллической фазы зависит как от физико-химических свойств очищаемых веществ, так и от свойств используемых растворителей  $P$  и  $V$ . В случае использования для промывки растворителя  $V$  с малой растворимостью очищаемого вещества  $A$  (например, этилового спирта) представляется целесообразным применение процесса перекристаллизации с возвратом промывного раствора  $L_2$  на стадию кристаллизации (вариант 2). В этом случае растворитель  $V$ , содержащийся в растворе  $L_2$ , будет оказывать высаливающее действие по отношению к компоненту  $A$  на стадии кристаллизации. Схему же с возвратом промывного раствора  $L_2$  на стадию растворения (вариант 3) можно использовать в случае, когда на стадии промывки используется тот же растворитель, что и на стадии растворения или же в случае, когда растворитель  $V$  относительно хорошо растворяет компонент  $A$ .

*Исследования проводились при финансовой поддержке гранта РФФИ № 10-03-00861.*

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – М.: Химия, 1968. 304 с.
2. Горштейн Г.И. Циклы однократной кристаллизации // Труды ИРЕА. 1951. Вып. 20. С. 64–77.
3. Горштейн Г.И. Циклы многократной кристаллизации // Труды ИРЕА. 1951. Вып. 20. С. 96–109.
4. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники фракционной кристаллизации. – М.: Химия, 1986. 304 с.
5. Казеева Н.И., Попов Д.А., Носов Г.А. Перекристаллизация веществ с использованием бинарных растворителей. // Успехи в химии и хим. технологии. 2010. Т. 24. № 11. С. 101–105.
6. Носов Г.А., Казеева Н.И., Попов Д.А. Фракционная кристаллизация с использованием бинарных растворителей // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 3. С. 51–54.

## ВЗАИМОСВЯЗЬ ДИАГРАММ ИЗОЛИНИЙ СКАЛЯРНЫХ СВОЙСТВ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

Л.А. Серафимов, профессор, В.М. Раева, доцент

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза, МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
e-mail: raeva@wwwcom.ru

**Р**ассмотрены диаграммы изолиний скалярных свойств, связанных различными соотношениями. Показано, что множества диаграмм, основанные на векторных полях нод, не всегда совпадают с множествами диаграмм, основанных на скалярной функции свойства.

The diagrams of scalar properties isolines corresponding to different aspect ratios are considered. It is shown that the sets of diagrams based on the vector fields of nodes do not always coincide with sets of diagrams based on the properties of a scalar function.

**Ключевые слова:** диаграмма изолиний, скалярное свойство, трехкомпонентная система, эллиптические и гиперболические точки, особые точки.

**Key words:** diagram of isolines, scalar property, ternary system, elliptic and hyperbolic points, singular points.

Диаграммы состав–скалярное свойство  $\sigma$  бинарных и многокомпонентных жидких смесей могут быть независимы или различным образом связаны друг с другом. В первом случае речь идет о таких свойствах растворов, которые используются непосредственно в физико-химическом анализе: коэффициенты преломления, плотности и пр.

Физико-химические свойства бинарных и трехкомпонентных смесей, полученные экспериментально, часто используются для расчета других скалярных величин. Опубликовано значительное число диаграмм изолиний трехкомпонентных смесей для скалярных свойств, связанных определенными соотношениями. Например, из данных по плотности  $\rho$  с учетом состава раствора  $x_i$ , молярной массы  $M_i$  и объема смеси  $V$  рассчитываются избыточные молярные объемы смесей:

$$V^E = V - \sum_{i=1}^n x_i M_i / \rho \quad [1, 2].$$

Динамическая вязкость  $\eta$  определяется из данных по кинематической вязкости  $\nu$  и плотности  $\eta = \nu \rho$  [3] и используется для расчета свободной энергии Гиббса течения вязкого потока [4, 5]:

$$\Delta G^{*E} = RT(\ln \eta V - \sum_{i=1}^n x_i \ln \eta_i V_i).$$

Адиабатическая сжимаемость бинарных смесей  $k_s = (\rho u^2)^{-1}$  рассчитывается из экспериментальных данных по плотности и скорости звука  $u$  [6–8] и т.д.

Часто оценивают изменение скалярных величин: динамической вязкости

$$\Delta \eta = \eta - \sum_{i=1}^n x_i \eta_i,$$

коэффициентов преломления

$$\Delta R = R - \sum_{i=1}^n x_i R_i \text{ и др. [9, 10].}$$

Топологические структуры диаграмм изолиний скалярных свойств для конкретной системы, как правило, отличаются [1, 8, 10, 11] (рис. 1).

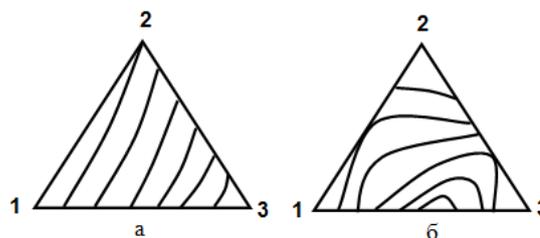


Рис. 1. Качественный вид диаграмм изолиний скалярных свойств систем: этилацетат (1) – этанол (2) –  $[C_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$  или  $[C_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  (3) при 298.15 К [1, 10]:

- а) плотность и динамическая вязкость  $\eta$ , б) избыточный молярный объем  $V^E$  и изменение динамической вязкости  $\Delta \eta$ ; пиперидин (1) – пиперидин (2) – вода (3) при 293.15 К [11]; а) плотность, б) кинематическая вязкость (см кв./с); 1-пропанол (1) – ацетон (2) – метанол (3) при 298.15 К [8]; а) коэффициент преломления  $n_D$ ; б) изменение коэффициента преломления  $\Delta n_D$ .

Другое множество диаграмм относится к свойствам, скалярные поля которых связаны со скалярными полями других свойств. Например, скалярные свойства в энергетической форме фундаментального уравнения

$$\Delta G = \Delta H - TS, \quad (1)$$

полученной преобразованиями Лежандра [12, 13], образуют скалярные поля относительно температуры и состава. При постоянных  $P$ ,  $T$  зависимость между ними в  $n$ -компонентных смесях определяется как

$$\text{grad}G = \text{grad}H - T \text{grad}S. \quad (2)$$

Если система идеальна, то  $\text{grad}H = 0$  и  $\text{grad}G = -T \text{grad}S$ , т.е. градиенты энергии Гиббса и энтропии равны по модулю и направлены в разные стороны, т.е. векторы-градиенты коллинеарны:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial g}{\partial x_1} \\ \frac{\partial g}{\partial x_2} \\ \dots \\ \frac{\partial g}{\partial x_{n-1}} \end{pmatrix} = -T \begin{pmatrix} \frac{\partial s}{\partial x_1} \\ \frac{\partial s}{\partial x_2} \\ \dots \\ \frac{\partial s}{\partial x_{n-1}} \end{pmatrix}_{P,T} \quad (3)$$

Для избыточных термодинамических функций многокомпонентной жидкой смеси справедливо  $\text{grad}(\Delta g^E) = \text{grad}(\Delta h^E) - T \text{grad}(\Delta s^E)$ . (4)

Соответственно, для атермических растворов  $\text{grad}(\Delta g^E) = -T \text{grad}(\Delta s^E)$ . К сожалению, для трехкомпонентных систем данные, позволяющие проиллюстрировать взаимосвязь избыточных термодинамических функций (рис. 2), немногочисленны [14–16].

Диаграммы состав – избыточное термодинамическое свойство трехкомпонентных гомогенных смесей подробно рассмотрены ранее [17].

Любое свойство скалярной природы  $\sigma$  при постоянном давлении над концентрационным симплексом трехкомпонентной системы индуцирует непрерывное стационарное скалярное поле [18, 19]. Поэтому возможно выражение скалярных свойств как в виде диаграмм изоплет [20], так и в виде совокупности траекторий, индуцированных градиентом этого свойства [19, 21]. В некоторых случаях имеется однозначное отображение поля свойства векторной природы и скалярного поля, индуцируемого градиентом. Наиболее наглядно такое соответствие между векторным полем нод и скалярным полем температур [22, 23].

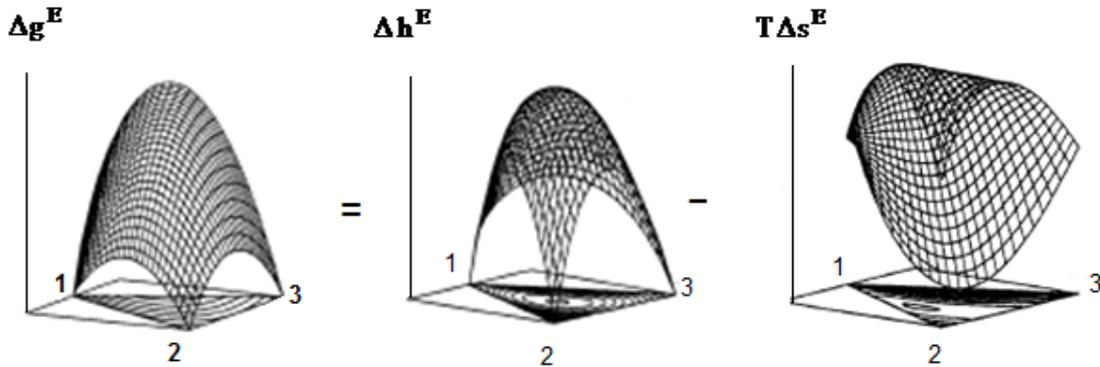


Рис. 2. Избыточные молярные термодинамические свойства системы циклогексан (1)– тетрагидрофуран (2) – этанол (3) [14].

В работе [24] приведен вывод уравнений, которые являются аналогами форм уравнения Сторонкина–Ван-дер-Ваальса [25] и отличаются от последних тем, что в них используется градиент температуры кипения жидкой фазы при постоянном давлении

$$-\Delta S^{LV} \text{grad}T = G_{ij}(\overline{Y - X}) \quad (5)$$

или градиент давления при постоянной температуре

$$\Delta V^{LV} \text{grad}P = G_{ij}(\overline{Y - X}). \quad (6)$$

Здесь  $\Delta S^{LV}$  и  $\Delta V^{LV}$  – изменение энтропии и объема при фазовом переходе бесконечно малого числа молей из жидкой фазы в паровую фазу,  $G_{ij}$  – матрица вторых производных потенциала Гиббса по составу жидкой фазы.

Функциональная матрица  $G_{ij}$  является оператором, переводящим один вектор в другой. Она симметричная и положительно определена, и, следовательно, положительны определители этой матрицы в силу устойчивости жидкой фазы относительно непрерывных изменений. Поло-

жительно определены также все миноры главной диагонали этой матрицы:

$$\begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} & \dots & g_{1(n-1)} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} & \dots & g_{2(n-1)} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} & \dots & g_{3(n-1)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ g_{(n-1)1} & g_{(n-1)2} & g_{(n-1)3} & \dots & g_{(n-1)(n-1)} \end{pmatrix}_{P,T}^{(V)} > 0 \quad (7)$$

$$\begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} \\ g_{21} & g_{22} \end{pmatrix}_{P,T}^{(V)} > 0$$

$$g_{ii} > 0$$

Смысл уравнений (5) и (6) заключается в том, что траектории векторного поля нод и траектории (силовые линии) градиента образуют топологически подобные системы. Такое подобие можно проиллюстрировать теоремой о топологической эквивалентности [26]: если отображение  $(A): R \rightarrow R$  – линейный оператор, все собственные числа которого имеют положительную вещественную часть, тогда система:

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = (A)\bar{x}, \quad x \in R^n \quad (8)$$

топологически эквивалентна стандартной системе:

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = (E)\bar{x}, \quad x \in R^n. \quad (9)$$

Закон Гиббса-Коновалова в многокомпонентных смесях, математическим выражением которого являются уравнения (10) и (11), имеет более глубокий смысл топологической эквивалентности. Он заключается в следующем: если функциональный оператор положительно определен, то векторные поля, образованные общими векторами (например, вектором нодой и вектором градиента скалярной величины), топологически эквивалентны. Последнее означает:

$$\text{если } \overline{Y - X} = 0, \quad (10)$$

то  $\text{grad}T = 0$  при  $P = \text{const}$ ,

$$\text{если } \overline{Y - X} = 0, \quad (11)$$

то  $\text{grad}P = 0$  при  $T = \text{const}$ .

Например, в трехкомпонентных системах имеется однозначное соответствие между векторными полями равновесных нод жидкость-пар и скалярными полями температур (рис. 3) и, следовательно, их диаграммы реализуют одни и те же особые точки. Особой точке типа узел  $N_k$  отвечает в топографической системе эллиптическая точка  $\mathcal{E}_k$ , а седлу  $C_k$  – гиперболическая точка  $\Gamma_k$  ( $k = 1, 2, 3$  – компонентность особой точки) [18, 21]. Диаграммы изотермо-изобар моноазеотропных систем приведены в работах [18, 19, 25, 27].

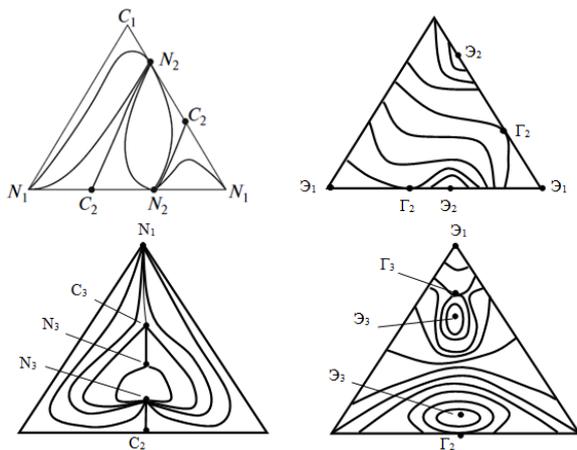


Рис. 3. Примеры диаграмм траекторий открытого равновесного испарения и изотермо-изобар трехкомпонентных смесей.

Обсудим более подробно диаграммы трехкомпонентных смесей, в которых на элементе концентрационного симплекса (ребро, внутренняя область) существует одновременно несколько азеотропов, и соответственно, на диаграммах изотермо-изобар – несколько гиперболических или эллиптических точек. Принципы класси-

фикации и обозначения таких систем даны в работах [21, 28, 29].

Ю.В. Гуриков рассмотрел уравнение, которое определяет число особых точек типа узел  $N$  и седло  $C$  диаграмм траекторий открытого равновесного испарения

$$2N_3 + N_2 + N_1 = 2C_3 + C_2 + 2 \quad (12a)$$

и показал, что при отсутствии азеотропов в бинарных составляющих ( $N_2=0, C_2=0$ ) один трехкомпонентный азеотроп в системе существовать не может [30]. Для этого случая запишем условие (12a) в виде

$$2(N_3 - C_3) + N_1 = 2. \quad (12б)$$

Два тройных азеотропа при том же условии могут быть реализованы (рис. 4а). Согласно (12б), имеем  $2(1-1) + 2 = 2$ , причем оба азеотропа появляются в системе одновременно через стадию внутренней тангенциальной азеотропии [27].

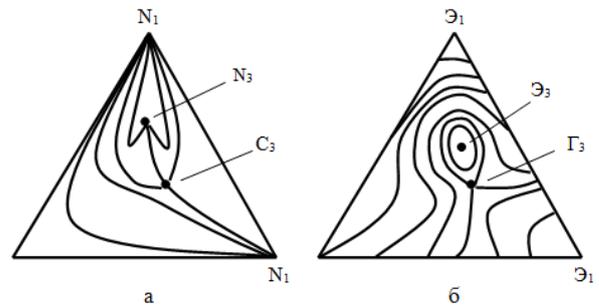


Рис. 4. Система класса 3.[0.0.0].2:  
а) фазовый портрет траекторий открытого равновесного испарения [21];  
б) диаграммы изотермо-изобар.

Существование систем с тремя трехкомпонентными азеотропами при отсутствии бинарных ( $N_2=0, C_2=0$ ) невозможно, т.к. не выполняется условие (12б):  $N_3=3, C_3=0$ ;  $N_3=0, C_3=3$  и  $N_3=1, C_3=2$ . Формально условие (12б) соблюдается в случае  $N_3=1, C_3=2$  при  $N_1=0$ :  $2(2-1) + 0 = 2$ . Однако имеем неверный ход траекторий в области вершин, выделенных тонированием (рис. 5а). В диаграмме, представленной на рис. 5б, невозможно правильно сформировать пучки траекторий во внутренних узловых точках.

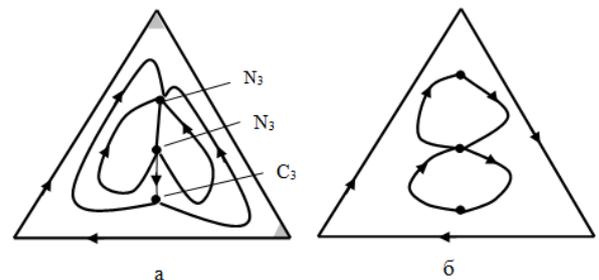


Рис. 5. Нереализуемые диаграммы.

Таким образом, можно сформулировать вывод: при отсутствии бинарных азеотропов четное число тройных азеотропов в трехкомпонентных смесях возможно, для нечетного числа такие диаграммы нереализуемы.

Данный вывод может быть получен с учетом теорем Хопфа. Согласно теореме Пуанкаре-Хопфа, которая относится к векторным полям на сфере любой размерности, алгебраическая сумма индексов особых точек не зависит от конкретного выбора векторного поля и всегда равна характеристике Эйлера [31], т.е. сумма индексов является топологическим инвариантом. Характеристика Эйлера

$$\Xi = (1 - R)(1 + (-1)^m), \quad (13)$$

зависит от двух величин: рода замкнутой поверхности  $R$  (число дыр в данной поверхности), и размерности  $m$  пространства, в котором рассматривается векторное поле. Для концентрационного треугольника поверхность в виде сферы имеет  $R=0$  и  $m=2$ , следовательно, алгебраическая сумма индексов особых точек всегда равна двум.

При этом каждая внутренняя особая точка проецируется на сферу дважды, а каждая граничная точка – один раз на экватор сферы. Граничные особые точки могут располагаться либо на ребрах, либо в вершинах треугольника. Каждая из них может быть или узлом или седлом. При переходе с плоскости концентрационного треугольника на сферу точки  $C_1$  приобретают нулевой индекс, поэтому они не входят в уравнение (12) [32].

Теорема Хопфа-Кронекера [33] оперирует многообразием с краем и предусматривает, что на границе многообразия не имеется особых точек. В этом случае алгебраическая сумма индексов особых точек не связана непосредственно с характеристикой Эйлера и зависит только от числа и типа особых точек, расположенных внутри рассматриваемого многообразия:

$$\text{sign} \theta = \sum \text{sign} i. \quad (14)$$

В общем случае выражения (13) и (14) не совпадают, их идентичность возможна только в частных случаях.

В работе [26] многообразие с краем рассматривается как остров в океане. Уровень океана можно рассматривать как нулевую отметку и границу, вдоль которой нет ни одной особой точки. Разместим изолинии (или линии уровня) и обозначим траектории, образованные градиентом, в каждой точке соответствующие определенной изолинии. В итоге получим совокупность траекторий. Если рассматривать этот «остров» как некоторое многообразие с краем (рис. 6), то индекс его, согласно (14) равен  $-1 + 1 = 0$ .

Граница концентрационного симплекса, совпадающая с какой-то крайней изолинией пред-

полагает, что все три вещества, взятые в чистом виде, имеют в выбранных условиях одинаковое свойство. Последнее для диаграмм открытого равновесного испарения при условии  $N_2=0, C_2=0$  на практике неосуществимо. Можно допустить лишь гипотетический случай: для трех компонентов реализуется тройная точка Банкрофта ( $T^b, P^b$ ). В этом случае в каждой из бинарных составляющих при  $T^b$  давление не зависит от состава и равно постоянной величине  $P^b$ . Если допустить, что все бинарные смеси оказываются идеальными, то относительно этих свойств реализуется условие  $N_2=0, C_2=0$  и система подчиняется условию (12б).

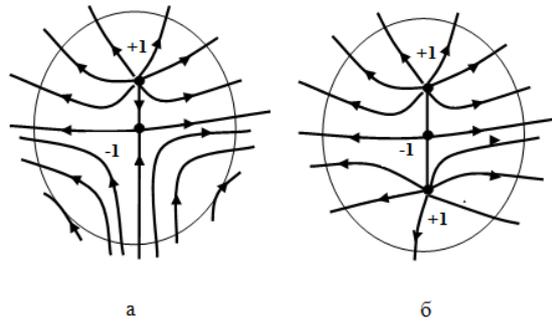


Рис. 6. Определение индекса многообразия с краем.

В общем случае для скалярного свойства  $\sigma$ , связанного с иным векторным полем, возможно существование трех внутренних особых точек при отсутствии бинарных. В работе [22] приведено уравнение для подсчета числа диаграмм состав – скалярное свойство трехкомпонентных смесей с несколькими особыми точками на элементе концентрационного треугольника ( $\mathcal{E}_k, \Gamma_k, k=2, 3$ ). Класс  $3.[0.0.0].3$  включает единственную диаграмму, в которой при отсутствии бинарных особых точек ( $\mathcal{E}_2=0, \Gamma_2=0$ ) существуют три внутренние особые точки:  $\mathcal{E}_3=2, \Gamma_3=1$  (рис. 7). В работе [26] приведен пример многообразия с краем (рис. 7). Как частный случай такого многообразия можно рассматривать остров в океане со сложным рельефом. Однако в этом случае индекс граничного многообразия равен нулю в каждой точке. Отметим, что значения  $\sigma$  для эллиптических точек  $\mathcal{E}_3$  должны быть одинаковы.

В общем случае, множества диаграмм, основанных на векторном поле нод, не всегда совпадают с множествами диаграмм, основанных на скалярном поле свойства  $\sigma$ . Это происходит потому, что нет аналога закона Гиббса-Коновалова, который можно было бы применить к сопряженным векторным и скалярным свойствам.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-08-00785а).*

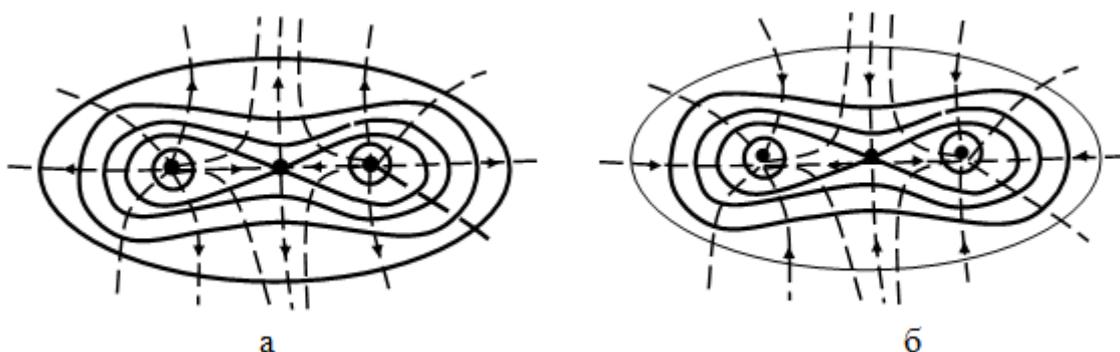


Рис. 7. Многообразие с краем [19]:

- а) максимальные значения скалярного свойства в эллиптических точках;  
б) минимальные значения скалярного свойства в эллиптических точках.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Andreatta A.E., Arce A., Rodil E., Soto A. Physical properties of binary and ternary mixtures of ethyl acetate, ethanol, and 1-octyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide at 298.15 K // *J. Chem. Eng. Data*. 2009. V. 54. № 3. P. 1022–1028.
2. Matos J.S., Trenzado J.L., Romano E., Caro M.N., Pérez M.E. Excess molar volumes of (methyl ethanoate – 1-chlorooctane – *n*-alkane) ternary mixtures and their constituent binaries at 25°C // *J. Solution Chem*. 2001. V. 30. № 3. P. 263–279.
3. Mosteiro L., Mariano A.B., Casás L.V., Piñeiro M. M., Legido J.L. Analysis of surface tension, density, and speed of sound for the ternary mixture dimethyl carbonate + *p*-xylene + *n*-octane // *J. Chem. Eng. Data*. 2009. V. 54. № 3. C. 1056–1062.
4. Jalal Basiri Parsa, Mahboobeh Faraji. Volumetric properties and viscosities of the 2-pyrrolidone+1,2-propanediol+water ternary system and its binary constituents at T=313.15 K // *J. Mol. Liquids*. 2009. V. 144. № 1-2. P. 102–107.
5. Gardas R.L., Oswal S. Volumetric and transport properties of ternary mixtures containing 1-propanol, triethylamine or tri-*n*-butylamine and cyclohexane at 303.15 K: Experimental data, correlation and prediction by ERAS model // *Thermochimica Acta*. 2008. V. 479. № 1. C. 17–27.
6. Gokhan Savaroglu, Derya Tasagal, Ertunc Aral. Excess molar isentropic compressibilities, excess molar volumes, and excess sound speeds of the 1-propanol+diethyl ether+1-octanol ternary mixture and constituent binary mixtures at 298.15 K // *Int. J. Thermophysics*. 2007. V. 28. № 1. P. 245–258.
7. Sharma V.K., Kumar S. Excess isentropic compressibilities for 1,3-dioxolane or 1,4-dioxane + water + formamide or N,N-dimethylformamide ternary mixtures at 308.15 K // *J. Solution Chem*. 2005. V. 34. № 6. P. 713–730.
8. Gómez-Díaz D., Navaza J. M., Sanjurjo B. Densities, viscosities, surface tensions, and speeds of sound of aqueous solutions of piperidine + pyrrolidine + water // *J. Chem. Eng. Data*. 2007. V. 52. № 5. P. 1996–1999.
9. Mariano A., Postigo M., González-Salgado D., Romaní L. Densities, speeds of sound, and refractive indices of the ternary mixtures (toluene + methyl acetate + butyl acetate) and (toluene + methyl acetate + methyl heptanoate) at 298.15 K // *J. Chem. Thermodynamics*. 2007. V. 39. № 2. P. 218–224.
10. Andreatta A.E., Arce A., Rodil E., Soto A. Physico-chemical properties of binary and ternary mixtures of ethyl acetate + ethanol +1-butyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide at 298.15 K and atmospheric pressure // *J. Solution Chem*. 2010. V. 39. № 3. P. 371–383.
11. Iglesias M., Orge B., Tojo J. Densities and refractive indices for acetone+methanol+1-propanol at 298.15 K // *J. Chem. Eng. Data*. 1996. V. 41. № 2. C. 218–221.
12. Мюнстер А. Химическая термодинамика. – М.: Эдиториал УРСС, 2002. 296 с.
13. Серафимов Л.А. Преобразование Лежандра и его роль в химической термодинамике // *Ученые записки МИТХТ*. 2001. № 3. С. 4–12.
14. Conti G., Gianni P., Lepori L., Matteoli E. Excess thermodynamic properties of asymmetric multicomponent mixtures: Predictive models and microscopic insight for the system ethanol + tetrahydrofuran + cyclohexane at 25°C // *Pure & Appl. Chem*. 1998. V. 67. № 11. P. 1849–1854.
15. Matteoli E., Gianni P., Lepori L. Excess Gibbs energies of the ternary system 2-methoxyethanol + tetrahydrofuran + cyclohexane and other relevant binaries at 298.15 K // *J. Chem. Eng. Data*. 2010. V. 55. № 12. C. 5441–5448.

16. Капоровский Л.М. Термодинамика процессов смешения и фазовые равновесия в системах углеводороды – полярные растворители: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Минск, 1987. 24 с.
17. Раева В.М., Серафимов Л.А., Степанов В.Н. Диаграммы состав – избыточное термодинамическое свойство трехкомпонентных смесей // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 1. С. 49–58.
18. Серафимов Л.А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей: дис. ... д-ра техн. наук. – М., 1969. 373 с.
19. Serafimov L.A. Thermodynamic and topological analysis of liquid–vapor phase equilibrium diagrams and problems of rectification of multicomponent mixtures // In: Mathematical methods in contemporary chemistry. Chapter 10. – Amsterdam: Gordon and Breach Publishers, 1996. P. 557–602.
20. Серафимов Л.А., Тимофеев В.С., Уткин О.В. Топологические структуры диаграмм состав свойство многокомпонентных смесей. Физико-химические основы ректификации // Труды МИТХТ / Под ред. С.В. Львова. – М.: МИТХТ, 1970. С. 5–21.
21. Серафимов Л.А., Раева В.М., Степанов В.Н. Нелокальные закономерности диаграмм изолиний скалярных свойств гомогенных трехкомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 4. С. 605–612.
22. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ и проблемы разделения многокомпонентных полиазеотропных смесей // Теорет. основы хим. технологии. 1987. Т. 21. № 1. С. 74–85.
23. Фролкова А.К., Серафимов Л.А. Закономерности отображения векторного поля нод жидкость – пар на поле градиентов температур (давлений) в многофазных системах // Теорет. основы хим. технологии. 1999. Т. 33. № 6. С. 622–628.
24. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. – Л.: Изд. ЛГУ, 1967. 448 с.
25. Serafimov L.A., Timofeev V.S., Balashov M.I. Rectification of multicomponent mixtures. II. Local and general characteristics of the trajectories of rectification processes at infinite reflux ratio // Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae. 1973. V. 75. № 2. P. 193–211.
26. Арнольд В.И. Обыкновенные дифференциальные уравнения. – М.: Наука, 1971. 240 с.
27. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. – Л.: Химия, 1975. 240 с.
28. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В. Принципы классификации диаграмм различных типов биазеотропных тройных смесей // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 5. С. 854–863.
29. Серафимов Л.А., Раева В.М., Степанов В.Н. Классификация диаграмм изолиний скалярных свойств гомогенных трехкомпонентных смесей // Теорет. основы хим. технологии. 2012. Т. 46. № 3. С. 267–277.
30. Гуриков Ю.В. Некоторые вопросы структуры диаграмм равновесия жидкость–пар тройных гомогенных растворов // Журн. физ. химии. 1956. Т. 32. № 9. С. 1980–1996.
31. Милнор Дж., Уоллес А. Дифференциальная топология. Начальный курс. – М.: Мир, 1972. 280 с.
32. Серафимов Л.А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. XII. Различные формы обобщенного правила азеотропии // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 12. С. 3022–3026.
33. Hopf H. Vektorfelder in n-dimensionalen Mannigfaltigkeiten // Math. Ann. 1926. B. 96. S. 225–250.

## ОБ ОБЛАСТЯХ РЕАЛИЗАЦИИ ЗАКОНОВ ГЕТЕРОГЕННОГО РАВНОВЕСИЯ И ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Л.А. Серафимов, профессор, А.К. Фролкова, заведующий кафедрой  
кафедра Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М. В. Ломоносова  
e-mail: raeva@wwwcom.ru

**Р**ассмотрены некоторые законы гетерогенного равновесия и закон действующих масс, показаны области реализации этих законов.  
*Some laws of heterogeneous equilibrium and the law of mass action are considered. The regions of implementation of these laws are shown.*

**Ключевые слова:** объективный закон, гетерогенное равновесие, натуральный эксперимент, закон действующих масс.

**Key words:** objective law, heterogeneous equilibrium, natural experiment, law of mass action.

Известно, что основу каждой области фундаментальной науки составляют объективные законы. Объективный закон есть необходимое, существенное, устойчивое, повторяющееся отношение между явлениями в данной области знаний [1]. При открытии того или иного закона обычно формулируется его содержание, определяется математическая экспликация, устанавливается область его действия и соответствие результатам натурального эксперимента. Натурный эксперимент дает набор фактов, которые, находясь в согласовании с открытым законом, становятся научными фактами, иллюстрирующими данный закон. Учитывая, что абсолютная истина недостижима, каждый закон является моделью одной из сторон окружающего нас мира.

Ограниченность действия закона определенной областью может быть подтверждена для большинства законов, открытых к настоящему времени. К ним относятся законы сохранения, например, энергии и вещества и другие законы, которым согласно Эмми Нетер [2] соответствуют определенные топологические инварианты. Абсолютными долгое время считались законы Ньютона, т.е. предполагалось их повсеместное действие. Однако теория относительности А.Эйнштейна ограничила сферу действия этих законов во вселенной. Более того, в микромире они не действуют. Известный закон гетерогенных систем Д.П. Коновалова ограничен критическими явлениями, а закон Гиббса-Коновалова – смесями с распределенными между фазами компонентами [3].

При открытии закона авторами и особенно их последователями декларируется весьма широкая сфера его применения, которая по мере развития научных знаний постепенно сужается до определенной реальной области его действия. Данная ситуация характерна прежде всего для фундаментального закона, который эволюционирует в процессе научной деятельности, что проявляется в сужении области его

использования. В этом состоит одно из главных отличий законов от эвристических правил, которые претерпевают существенные изменения и даже исчезают из научного обихода исследователей.

Ярким примером путаницы в вопросе определения области применения закона является интерпретация известного правила фаз в форме, полученной Гиббсом [4]. Во многих изданиях это правило носит характер закона. Вопрос определения области действия правила фаз подробно рассмотрен в работе [5]. Кратко отметим, что это правило относится к любой системе, содержащей  $n$  компонентов и  $r$  фаз, если: 1) эта система состоит из объемных трехмерных фаз; при этом 2) границы между фазами являются плоскими, т.е. поверхностные явления не учитываются; 3) система является термодинамически открытой; 4) рассматриваются простые термодинамические системы, т.е. химические реакции в ней отсутствуют; 5) внутрифазовое и фазовое равновесия устанавливаются мгновенно.

Вместе с тем, авторы монографии [6] считают, что правило фаз в форме, предложенной Гиббсом, применимо к любому типу систем: открытым, закрытым и изолированным. В то же время, еще в 1899 году Дюгем опубликовал свою знаменитую теорему о том, что равновесное состояние закрытой системы определяется всего двумя независимыми переменными и не зависит от числа фаз [7], а в 1949 году Коржинский внес полную ясность в этот вопрос [8].

Дальнейшее развитие вопроса о правиле фаз в открытых и закрытых системах было освещено в работах [9, 10]. Область действия этого правила была сужена практически до области, представленной Гиббсом. Одновременно показана возможность его применения к открытым системам с нераспределенными между фазами компонентами. Этим примером подтверждается факт, что область действия того или иного

закона, также как и его формулировка, и математическая экспликация обычно уточняется в процессе развития конкретной области знаний.

Иногда область действия закона остается неизменной и не подлежит уточнению. К таким законам, например, относится закон постоянства состава, который охватывает область, принадлежащую дальтонидам, и выделяет так называемые бертоллиды, для которых состав переменен.

К законам, область действия которых была заметно ограничена в процессе эволюции научного знания, относятся закон Рауля и его предшественники, закон действующих масс Гульдберга и Вааге, являющиеся объектом рассмотрения в данной статье.

Закон Рауля, открытый в 19 веке, гласит: парциальное давление паров компонента  $i$  над раствором ( $\bar{P}_i$ ) равно давлению паров чистого компонента ( $P_i^0$ ) при температуре кипения раствора, умноженному на его мольную долю ( $x_i$ ) в растворе. Математическая экспликация этого закона выглядит следующим образом:

$$\bar{P}_i = P_i^0 x_i. \quad (1)$$

Характерно, что вся область знаний «Процессы и аппараты химической технологии» развивалась с активным использованием закона Рауля в представленной выше форме [11]. По-видимому, это связано с тем, что, разрабатывая подсистему процессов и аппаратов химической технологии и изучая явления массопереноса в системе жидкость-пар, исследователи стремились максимально упростить физико-химическую подсистему и потому использовали закон Рауля. Вместе с тем, уже в 1936 году было известно [12], что закон Рауля справедлив для так называемых идеальных смесей, а в общем случае парциальное давление над раствором, если равновесная паровая фаза идеальна, определяется соотношением:

$$\bar{P}_i = P_i^0 \gamma_i x_i, \quad (2)$$

где  $\gamma_i$  – коэффициент активности компонента  $i$ .

В зависимости от отклонений от закона Рауля вся совокупность неидеальных смесей, например бинарных  $i$ - $j$ , распадается на три группы: смеси с положительным отклонением ( $\gamma_i > 1, \gamma_j > 1$ ), смеси с отрицательным отклонением ( $\gamma_i < 1, \gamma_j < 1$ ) и смешанным отклонением от закона Рауля ( $\gamma_i > 1, \gamma_j < 1$ ) или ( $\gamma_i < 1, \gamma_j > 1$ ) [13].

Для неидеальных смесей закон Рауля стал предельным законом, который реализуется при  $x_i$ , стремящейся к единице. В этом случае  $\gamma_i$  также стремится к единице. Поэтому в окрестности точки чистого компонента закон Рауля соблюдается:

$$\bar{P}_i = \left( P_i^0 x_i \right)_{x_i \rightarrow 1}. \quad (3)$$

В случае, когда  $x_i \rightarrow 0$ , действует другой предельный закон – закон Генри:

$$\bar{P}_i = (\text{const})_{x_i \rightarrow 0}. \quad (4)$$

В 1936 году получил известность так называемый обобщенный закон Рауля и дано понятие обобщенного идеального раствора [11]. Этот вопрос подробно изложен в работе [12].

Уравнение идеального раствора имеет вид:

$$(f_{ii})_L = f_{ii}^0 x_i, \quad (1)$$

где  $(f_{ii})_L$  – летучесть  $i$ -ого компонента;  $f_{ii}^0$  – летучесть чистого компонента  $i$  при температуре кипения раствора.

Уравнение (5) учитывает, что пар индивидуального вещества не подчиняется уравнению идеальных газов. В работе [14] приведен перечень различных уравнений состояния для неидеальных газов (паров). Современному состоянию вопроса о моделировании реальных систем жидкость-пар соответствует уравнение [15]:

$$P \beta_{ii} \beta_{ij} \gamma_i = P_i^0 \gamma_{ii} \gamma_{ij} x_i. \quad (6)$$

Здесь коэффициенты характеризуют:  $\beta_{ii}$  – отклонение паров каждого индивидуального вещества от идеального поведения при давлении и температуре системы;  $\beta_{ij}$  – неидеальное поведение смеси паров;  $\gamma_{ii}$  – отклонение жидкости, состоящей из одного компонента  $i$ , от идеального поведения;  $\gamma_{ij}$  – отклонение от идеального поведения компонента  $i$  за счет взаимодействия разноименных молекул.

Чтобы получить уравнение Рауля, необходимо положить:

$$\beta_{ii} = \beta_{ij} = \gamma_{ii} = \gamma_{ij} = 1. \quad (7)$$

Выражение (7) означает, что необходимо пренебречь объемом жидкой фазы чистого компонента ( $\gamma_{ii} = 1$ ) и исключить неидеальность жидкой фазы ( $\gamma_{ij} = 1$ ); необходимо считать пары индивидуального вещества идеальным газом ( $\beta_{ii} = 1$ ) и исключить неидеальность парового раствора ( $\beta_{ij} = 1$ ).

Между тем, даже предельным закон Рауля может быть далеко не всегда.

В связи с открытием и разработкой теории тангенциальной азеотропии [16, 17] было установлено, что равновесная система жидкость-пар может оставаться неидеальной вплоть до концентрации  $x_i = 1$ . Этот научный факт позволил уточнить, что закон Рауля реализуется в идеальных смесях во всем диапазоне концентраций и в неидеальных смесях как

предельный закон (при  $x_i \rightarrow 1$ ) при отсутствии почти тангенциальных азеотропов и зеотропов.

Таким образом, область действия этого закона резко сузилась и практически ограничена так называемыми идеальными жидкостями, газами и парами индивидуальных веществ, а также их смесями. Вместе с тем, даже прогрессивная в свое время монография [18] была полностью ориентирована на идеальные многокомпонентные смеси, хотя полученные закономерности авторы считали универсальными, оставив в стороне многочисленное семейство так называемых неидеальных смесей. Последние, как показано в работе [17], принципиально отличаются от идеальных смесей по поведению в процессе ректификации. В частности, трехкомпонентные неидеальные смеси представлены 49 диаграммами фазового равновесия жидкость-пар, в то время как идеальным смесям соответствует всего один вид диаграммы [17]. Таким образом, понятие неидеальности раствора играет существенную роль в теории гетерогенного равновесия систем жидкость-пар.

Известно, что большинство законов фазового равновесия, открытых в 19 веке, за исключением работ Гиббса, опубликованных несколько позже [4], относятся к идеальным системам. Это справедливо для закона Дальтона, когда рассматривается паровая фаза, а также для закона Бабо (1847 г.) [19], послужившего базой для открытия закона Рауля (1886 г.). Закон Бабо, в частности, устанавливает, что относительное понижение упругости пара растворителя над раствором данной концентрации не зависит от температуры кипения раствора. В. Стабниковым еще в 1933 г. было показано, что закон Бабо применим только для идеальных систем, для которых тепловыделение при смешении равно нулю [20]. Таким образом, закон Бабо в первоначальном виде просуществовал 86 лет. Закон Рауля, несмотря на открытие Дальтоном в 1820 г. азеотропии как явления и работы Д.П. Коновалова (1884 г.), оказался также по формулировке и области действия долгожителем, так как азеотропия до середины 20 века считалась «исключительным» явлением.

К таким долгожителям относится и закон действующих масс в первоначальной формулировке. Этот закон мы рассмотрим более подробно, так как даже в настоящее время многие исследователи считают, что его первоначальная формулировка применима к любым смесям, в которых протекает химическая реакция. Закон был сформулирован Гульдбергом и Вааге в 1867 г. Авторы впервые ввели для массы каждого вещества соответствующую степень, которая оказалась равной стехиометрическому коэффициенту. Толкование этого закона на основе вероятности происходящих при реакции событий выглядит так:

Химическая реакция происходит при условии, что реагирующие молекулы сталкиваются друг с другом в жидкой или паровой фазе.

Допустим, мы рассматриваем двухстороннюю\* реакцию, протекающую в жидкой фазе:



Для прямой реакции вероятность того, что молекула вещества А окажется в данной точке раствора, равна концентрации этого вещества в растворе  $x_A$ . Вероятность того, что в этой же точке окажется молекула В, равна  $x_B$ . Вероятность того, что обе молекулы окажутся одновременно в этой точке, равно произведению вероятностей:  $x_A \cdot x_B$ . Вместе с тем, реакция происходит тогда, когда суммарная энергия столкнувшихся молекул превосходит определенную величину, называемую энергией активации. В связи с этим, появляется константа скорости реакции  $k$ . Таким образом, скорость прямой химической реакции ( $V_1$ ) равна:

$$V_1 = k_1 x_A x_B. \quad (9)$$

Аналогичными рассуждениями можно получить скорость обратной реакции ( $V_2$ ):

$$V_2 = k_2 x_C x_D. \quad (10)$$

Общая скорость данной двухсторонней реакции ( $V$ ) равна разности скоростей прямой и обратной реакции, то есть:

$$V = V_1 - V_2 = k_1 x_A x_B - k_2 x_C x_D. \quad (11)$$

Если рассматривается реакция  $A + B \leftrightarrow 2C$ , то тем же путем можно получить следующее выражение для общей скорости:

$$V = V_1 - V_2 = k_1 x_A x_B - k_2 x_C^2. \quad (12)$$

Уравнения (9)–(12) находятся в полном соответствии с законом действующих масс Гульдберга и Вааге и повсеместно используются специалистами в области кинетики химических реакций, особенно в России.

Цитировать все работы, в которых кинетика химических реакций рассматривается в приведенном выше виде, не имеет смысла. Сошлемся лишь на учебное пособие [21]. Как будет показано ниже, подобные представления оправданы при проведении реакций в газовой фазе при умеренных давлениях и в идеальных жидких растворах. При повышенных давлениях и особенно в случае неидеальных растворов подобное представление противоречит современной теории сродства и современной теории

\* Такие реакции обычно называют обратимыми, однако, это неудачный термин, часто используемый в работах по химической кинетике. На самом деле, реакции протекают в общем случае необратимо, и только в окрестности химического равновесия в термодинамически открытых системах наблюдается так называемая обратимость.

растворов. В настоящее время известно, что состояние вещества в жидком растворе характеризуют определенные координационные числа и потому вероятность нахождения молекулы данного сорта в конкретной точке раствора, строго говоря, не равна средней концентрации компонента [22].

К сожалению, в химической энциклопедии [23] наличие координационных чисел связано только с явлениями, встречающимися в химических соединениях, а растворы в этой связи даже не упоминаются. Вместе с тем, двухжидкостная теория растворов получила воплощение в так называемых уравнениях локального состава, которые хорошо отражают межмолекулярные взаимодействия как в бинарных, так и многокомпонентных смесях [24, 25]. Что касается современной теории сродства [26, 27], то она предполагает, что в общем случае скорость химической реакции определяется химическим потенциалом реагирующих веществ, а не их концентрациями.

Таким образом, после введения Льюисом коэффициентов активности [12], химическая термодинамика растворов развивалась в направлении изучения особенностей избыточного потенциала Гиббса, что привело к созданию научно обоснованной классификации бинарных жидких растворов [28] на основе уравнения:

$$\Delta G^E = \Delta H^E - T\Delta S^E, \quad (13)$$

где  $\Delta G^E$ ,  $\Delta H^E$ ,  $\Delta S^E$  – избыточная функция Гиббса, избыточная энтальпия, избыточная энтропия, соответственно,  $T$  – температура,  $K$ .

Вернемся к рассмотрению кинетических уравнений в общем виде для любых двухсторонних реакций. При использовании концентраций реагентов ( $A, \dots, i, \dots, n$ ) и продуктов ( $B, \dots, j, \dots, m$ ) в случае, когда наступает химическое равновесие,  $V_1 - V_2 = 0$  и потому:

$$k_1(x_A^\alpha \dots x_i^\alpha \dots x_n^\alpha) = k_2(x_B^\beta \dots x_j^\beta \dots x_m^\beta), \quad (14)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  – стехиометрические коэффициенты реагентов и продуктов, соответственно.

Откуда получаем выражение для константы химического равновесия:

$$\frac{(x_B^\beta \dots x_j^\beta \dots x_m^\beta)}{(x_A^\alpha \dots x_i^\alpha \dots x_n^\alpha)} = \frac{k_1}{k_2} = K. \quad (14a)$$

Последнее соответствует минимуму функции Гиббса. В то же время известно, что константа химического равновесия состоит из двух констант [30], а, именно, идеальной  $K_{ид}$ :

$$K_{ид} = \prod x_B^\beta \dots x_j^\beta \dots x_m^\beta x_A^{-\alpha} \dots x_i^{-\alpha} \dots x_n^{-\alpha} \quad (15)$$

и неидеальной  $K_\gamma$ :

$$K_\gamma = \prod \gamma_B^\beta \dots \gamma_j^\beta \dots \gamma_m^\beta \gamma_A^{-\alpha} \dots \gamma_i^{-\alpha} \dots \gamma_n^{-\alpha}, \quad (16)$$

где показателем степени при соответствующих величинах являются стехиометрические коэф-

фициенты реагентов (отрицательные числа) и продуктов (положительные числа).

Таким образом, полученные ранее с использованием концентраций кинетические результаты можно объяснить только одним:  $\gamma_i$ , влияющие на кинетические показатели, входят в константы скорости прямой и обратной реакции. Косвенно это подтверждается экспериментально установленным фактом, что величины констант скорости реакции зависят от физико-химической природы растворителя. Последнее было известно еще в 1888 г., благодаря системным исследованиям Н.А. Меншуткина [31], однако не привело к изменению формулировки и к сужению области действия закона Гульдберга и Вааге. Такое положение современными исследователями оправдывается тем, что изучение кинетики проводится в разбавленных растворах, а любой разбавленный раствор является идеальным. Это убеждение, возможно, связано с трактовкой понятия «идеальный раствор» в английском языке.

В идеальном растворе химические потенциалы веществ  $\mu_i$  имеют простую форму:

$$\mu_i = \mu_i^0(T_p) + RT \ln x. \quad (17)$$

В примечаниях автора и редактора перевода работы [26, стр. 300] приводится следующее пояснение: «В англо-американской литературе для обозначения раствора, удовлетворяющего условию (17) во всем интервале концентраций, чаще всего пользуются термином «*perfect solution*», раствор же, подчиняющийся (17) лишь в некоторой области концентраций, в пределах этой области именуется «*ideal solution*». «*Perfect solution*» является, таким образом, частным случаем «*ideal solution*». В русской терминологии этим различным понятиям отвечает термин «идеальный раствор», содержание которого приходится устанавливать по контексту (обычно он используется в первом смысле). Кроме того, для обозначения разбавленных растворов, подчиняющихся (17), используется понятие «идеальный разбавленный раствор», причем слово «разбавленный», к сожалению, часто опускается, что нередко приводит к досадным недоразумениям».

В самом деле, метод изображения химического потенциала, предложенный Эверетом [32], относится только к растворам идеальным и разбавленным, но не охватывает всех разбавленных растворов, которые могут в общем случае являться разбавленными неидеальными. Аргумент, что методом статистической термодинамики показано, что избыточная энтропия разбавленного раствора равна нулю, если учесть результаты работы [28], говорит только о том, что разбавленные растворы являются регулярными, а отнюдь не идеальными, как это часто считается.

В регулярном растворе избыточная энтропия смешения равна нулю и потому:

$$\Delta G^E = \Delta H^E, \quad (18)$$

т.е. избыточная функция Гиббса становится равной избыточной энтальпии. Тогда аргумент, что любой разбавленный раствор является идеальным раствором, не состоятелен в своей основе и, следовательно, используя закон действующих масс в форме Гульдберга и Вааге, мы охватываем кинетику химических реакций, протекающих в идеальных (в русскоязычном понимании этого слова) растворах.

Обратимся к монографии [31]. Вот, что пишет ее автор: «Закон действия масс (действующих поверхностей), простейший из возможных кинетических законов, однако, если речь идет о неидеальных системах (в жидкости или парах), то он несправедлив. Точнее закон действия масс в интерпретации Гульдберга и Вааге подобен законам Рауля для жидкой фазы и закону Дальтона для паровой, т.е. область его действия ограничена идеальными смесями».

Успехи в применении на практике этого закона автор объясняет так: «При заданном наборе веществ, увеличивая число стадий и подбирая соответствующим образом их константы скорости, можно достаточно хорошо приблизить решением уравнения кинетики на любом конечном интервале времени всякую дифференцируемую зависимость  $N(t)$ , удовлетворяющую условию неотрицательности, балансным соотношениям и не имеющую точек пересечения  $N(t_1) \neq N(t_2)$ , т.е. грубо говоря, закон действия масс (действующих поверхностей) может описать любое динамическое поведение, если нет дополнительных ограничений типа принципа детального равновесия. Если же вводить наряду с добавочными стадиями еще и новые «промежуточные вещества», то даже при справедливости принципа детального равновесия можно с какой угодно точностью описать любое динамическое поведение на конечном интервале времени уравнениями кинетики, построенными в согласии с законом действия масс. Чем хуже соответствует закон действия масс сути дела, тем больше стадий потребуется вводить для описания реакции».

Автор отмечает, что попытка задать другой закон предпринята де Донде, согласно которому

уравнение для скорости химической реакции  $\omega$  имеет вид:

$$\omega = k(T) P a_j^\beta P a_i^{-\alpha}. \quad (19)$$

Здесь вместо концентрации использованы активности. Далее автор пишет, что функция должна удовлетворять очевидному ограничению при  $c_j = 0$ ,  $a(c) = 0$ . Это равносильно тому, что скорость расходования вещества нулевая, когда оно отсутствует [31], что в принципе неверно, например, для электролитов.

Так как закон, предложенный де Донде и изученный Файнбергом [32], тоже не всегда выполняется, автором [31] приводится, по его мнению, более общая форма кинетического закона. Так, например, общая скорость двухсторонней химической реакции дается уравнением:

$$V(x, T) = V^0(x, T) \exp a_i - \exp \sum \beta_i \mu_i, \quad (20)$$

где  $V^0(x, T)$  – положительная функция  $\mu_i(x, T)$  – псевдохимический потенциал вещества  $i$ . Обычно символом  $\mu_i$  обозначают химический потенциал, деленный на  $RT$ .

Далее автор [31] рассматривает гомогенные реакции в открытой и закрытой системе. Переход к химическим потенциалам вместо концентраций в общем согласуется с определением химического сродства в монографиях [26, 27].

В данной статье не планируется подробное обсуждение уравнения (20). Нами преследовалась цель показать, что законы, основанные на концепции так называемой идеальной фазы, являются частными и не могут претендовать на общность. Последнее только подтверждает объективную тенденцию сужения области действия законов по мере развития науки.

Безусловно, вклад Рауля, Дальтона, Бабо, Гульдберга и Вааге в учения о гетерогенном равновесии и химической кинетике трудно переоценить. Достаточно ознакомиться с работами [35, 36], чтобы оценить их научный подвиг. Но наука постоянно развивается и обогащается новыми достижениями. Вместе с тем, она консервативна настолько, чтобы оградить себя от неверных концепций и теорий. Это диалектическое единство консерватизма и постоянного развития помогает лучше осознать, что сделано нашими предшественниками в той или иной научной области.

#### ОБОЗНАЧЕНИЯ:

$\bar{P}_i$  – парциальное давление паров компонента  $i$  над раствором;  $P_i^0$  – давление паров чистого компонента  $i$  при температуре кипения раствора;  $x_i$  – мольная доля компонента  $i$  в растворе;  $\gamma_i$  – коэффициент активности компонента  $i$ ;  $(f_{ii})_L$  – летучесть  $i$ -ого компонента;  $f_{ii}^0$  – летучесть чистого компонента  $i$  при температуре кипения раствора;  $\beta_{ii}$  – коэффициент активности компонента  $i$  в паровой фазе, показывающий отклонение поведения чистого компонента в паре от

идеального;  $\beta_{ij}$  – коэффициент активности компонента  $i$ , показывающий отклонение поведения паровой фазы от идеального;  $\gamma_{ii}$  – коэффициент активности компонента  $i$  в жидкой фазе, учитывающий сжимаемость чистой жидкости;  $\gamma_{ij}$  – коэффициент активности компонента  $i$  в жидкой фазе, учитывающий отклонение раствора от идеального поведения; А, В, С, D – наименование веществ;  $k_1, k_2$  – константы скоростей прямой и обратной реакций, соответственно;  $K$  – константа химического равновесия;  $\Delta G^E, \Delta H^E, \Delta S^E$  – избыточная функция смешения Гиббса, избыточная энтальпия смешения, избыточная энтропия смешения при постоянных температуре и давлении;  $T$  – температура;  $\mu_i$  – химический потенциал вещества  $i$ ;  $V$  – скорость химической реакции;  $R$  – газовая постоянная.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Советский энциклопедический словарь / Под ред. А.М. Прохорова. – М.: Советская энциклопедия, 1984. 1600 с.
2. Полак Л.С. Вариационные принципы механики и их развитие и применение в физике. – М.: Гос. изд. физ.-мат. лит-ры, 1960. 600 с.
3. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч.1 и 2. – Л.: Изд. ЛГУ, 1967. 448 с.
4. Гиббс Д.В. Термодинамика. Статистическая механика. – М.: Наука, 1982. 554 с.
5. Серафимов Л.А. Вариантность термодинамических систем // Ученые записки МИТХТ. 1999. Вып. 1. С. 4–13.
6. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков И.Я. Основы физико-химического анализа. – М.: Наука, 1976. 504 с.
7. Duhem P. Traite elementaire de mecaique chimique fondee sur la termodynamique. – Paris, 1876. 4 v.
8. Коржинский Д.С. Правило фаз и системы с вполне подвижными компонентами // Докл. АН СССР. 1949. Т. 64. № 3. С. 361–364.
9. Сторонкин А.В., Мариничев А.И., Жаров В.Т. Некоторые вопросы термодинамики многокомпонентных гетерогенных систем. IX. Полная вариантность частично закрытых систем с химическими превращениями // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 9. С. 2218–2223.
10. Сторонкин А.В., Мариничев А.И., Жаров В.Т. Некоторые вопросы термодинамики многокомпонентных гетерогенных систем. X. Полная вариантность частично закрытых систем с химическими превращениями // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 1. С. 85–87.
11. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1971. 784 с.
12. Льюис Г., Рендал М. Химическая термодинамика. – М.: ОНТИ, 1936. 532 с.
13. Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилим О. Равновесие между жидкостью и паром: пер. с англ. / Под ред. А.Г. Морачевского. – Л.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. 438 с.
14. Вуколович М.П., Новиков И.И. Уравнения состояния реальных газов. – М., Л.: Госэнергоиздат, 1948. 340 с.
15. Раева В.М., Фролова А.К., Серафимов Л.А. Изменение состава бинарных азеотропов при варьировании внешних условий // Теорет. основы хим. технологии. 1996. Т. 30. № 1. С. 27–33.
16. Серафимов Л.А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. VII. Диаграммы трехкомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 4. С. 1021–1207.
17. Serafimov L.A., Timofeev V.S., Balashov M.I. Rectification of multicomponent mixtures. II. Local and general characteristics of trajectories of rectification processes at infinite reflux ratio // Acta Chimica Academie Scientiarum Hungarica. 1973. Т. 75. № 2. Р. 193–211.
18. Платонов В.М., Берго Б.Г. Разделение многокомпонентных смесей. – М.: Химия, 1963. 368 с.
19. Гельперин Н.И. Выпарные аппараты. – М.: Госхимиздат, 1947. 380 с.
20. Стабников В.Н. Определение температуры кипения растворов на основании закона Бабо // Химстрой. 1933. №3/44. С. 2110.
21. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. – М.: Высшая школа, 1978. 368 с.
22. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: пер. с англ. / Под ред. В.С. Бескова. – М.: Мир, 1989. Т. 1. 304 с. Т. 2. 664 с.
23. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2. 671 с.
24. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. Термодинамика равновесия жидкость–пар / Под ред. А.Г. Морачевского. – Л.: Химия, 1989. 344 с.
25. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. – Л.: Химия, 1987. 335 с.
26. Пригожин И., Кондепуди И. Современная термодинамика: пер. с англ. / Под ред. Е.П. Агеева. – М.: Мир, 2002. 462 с.

27. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика: пер. с англ. / Под ред. В.А. Михайлова. – М.: Бином, 2009. 533 с.
28. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Раева В.М. Термодинамический анализ полного пространства избыточных функций // Теорет. основы хим. технологии. 1996. № 6. С. 611–617.
29. Серафимов Л.А., Тимофеев В.С., Писаренко Ю.А., Солохин А.В. Технология основного органического синтеза. Совмещенные процессы. – М.: Химия, 1993. 412 с.
30. Додж Б.Ф. Химическая термодинамика: пер. с англ. / Под ред. В.А. Киреева. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1950. 787 с.
31. Меншуткин Н.А. Очерки развития химических воззрений. – СПб., 1888. 95 с.
32. Эверет Д. Введение в химическую термодинамику: пер. с англ. / Под ред. В.В. Михайлова. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. 300 с.
33. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. – Новосибирск: Наука С.О., 1983. 254 с.
34. Feinberg M. On chemical kinetics of a certain class // Chem. Phys. 1958. V. 29. № 3. P. 640–642.
35. Кипнис А.Я. Очерк истории химической термодинамики // Труды ин-та естествознания и техники. 1961. Т. 35. С. 39–107.
36. Кипнис А.Я. Гульдберг и его роль в развитии физической химии / Очерки по истории химии. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 329–368.

## ОСОБЕННОСТИ ИМПУЛЬСНОГО ФОТОННОГО ОТЖИГА ДЕФЕКТОВ, ВВЕДЕННЫХ В КРИСТАЛЛЫ InSb ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ $Be^+$

А.В. Артамонов, аспирант, \*В.П. Астахов, профессор, В.В. Карпов, доцент,

А.Д. Максимов, ассистент

кафедра Материалов опто-, микро- и наноэлектроники МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\* ОАО «Московский завод «Сапфир»

e-mail: admaximov@gmail.com

**И**сследовано влияние режима отжига имплантированных ионами  $Be^+$  слоев InSb импульсным излучением галогенных ламп на термо-э.д.с., измеренную на этих слоях. Изучены особенности влияния стадийного отжига, определены оптимальные число стадий, температуры и длительности каждой стадии. Полученные результаты обсуждены на основе представлений о возможных механизмах образования и трансформации радиационных дефектов.

The effect of Be-implanted InSb layers annealing by pulsed halogen lamps radiation on the thermo-emf was investigated. The features of the stagewise annealing influence, as well as the optimal temperature and duration of each stage were studied. The results are discussed on the basis of modern ideas of the possible mechanisms of radiation defects formation and transformation.

**Ключевые слова:** имплантация, импульсный отжиг, InSb, дефекты.

**Key words:** implantation, pulsed annealing, InSb, defects.

### Введение

В настоящее время для детектирования ИК излучения в спектральном диапазоне 1–5.5 мкм применяются фотодиоды из InSb. Технология их производства основана на создании планарного  $p^+$  –  $n$ -перехода имплантацией ионов  $Be^+$ . Актуальной задачей в рамках этой технологии является замена стационарного постимплантационного отжига радиационных дефектов с капсулирующей пленкой  $SiO_2$  в атмосфере  $H_2+Ar$  на импульсный фотонный отжиг (ИФО). Отсутствие капсулирующей пленки и кратко-временность ИФО (секунды против 30 мин при стационарном отжиге) сокращают число требуемых операций и повышают технологичность: исключается необходимость нанесения капсулирующей пленки, производимой с применением токсичного моносилана, а также применение взрывоопасного водорода при отжиге.

В работе [1] авторы исследовали локализацию атомов Be в структуре InSb при имплантации. Они определили, что при малых энергиях и дозах уже в процессе имплантации более чем 90% атомов Be занимают позиции In в кристаллической структуре, т.е. являются электрически активными, обеспечивая дырочную проводимость. Этому способствуют высокая концентрация вакансий в позициях In, возникающих при имплантации, благодаря малой (до 5 эВ [2]) энергии смещения атомов In из узлов при температуре имплантации 300 К и их высокой подвижности, а также малый радиус атома Be, легко занимающего место индия в кристаллической структуре при вторичных процессах, связанных с релаксацией решетки.

Из результатов работы [1] следует, что про-

явление  $p$  – типа проводимости в ионно-имплантированном слое бериллия в InSb при отжиге заключается не в сдвиге атомов Be из междоузельных позиций в позиции In, а в ликвидации радиационных дефектов донорного типа, обеспечивающих проводимость  $n$  – типа в имплантированном слое. Явление компенсации электрической активности атомов Be, находящихся в позициях In, радиационными дефектами отмечено в ряде работ, например [3].

Цель настоящей работы – установить влияние режимов ИФО на эффективность отжига дефектов, введенных в кристаллы InSb имплантацией ионов  $Be^+$ .

### Методическая часть

В качестве исходных в работе использовали вырезанные из слитков пластины InSb марки ИСЭ–2в с концентрацией доноров  $\sim 10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Поверхность пластин последовательно обрабатывали химико-механическим шлифованием и химико-динамическим полированием. Имплантацию ионов  $Be^+$  с энергией 30 кэВ и дозой  $6 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> производили на установке «Везувий–5». Последующий ИФО осуществляли на установке «Оникс» излучением галогенных ламп в атмосфере инертного газа с применением кремниевого фильтра, «отрезающего» коротковолновую составляющую излучения ( $\lambda < 1.1$  мкм). Оценочным параметром являлось значение напряжения термо-э.д.с ( $U_{тедс}$ ), измеренное с точностью  $\pm 1$  мВ с помощью прижимных нагреваемого и ненагреваемого зондов при температуре образца 80 К и постоянной температуре нагреваемого зонда. По знаку  $U_{тедс}$  определяли тип основных носителей заряда; концентрацию дырок оценивали по значению  $U_{тедс}$  в поверхностной области пластины,

используя следующую формулу [4]:

$$p = \exp \left[ \frac{U_{m\dot{e}dс} e}{k\Delta T} + \ln(N_v) - \left( \frac{5}{2} - s \right) \right]$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $e$  – элементарный заряд,  $p$  – концентрация дырок,  $N_v$  – плотность состояний в валентной зоне,  $s$  – коэффициент, который определяется зависимостью времени релаксации от кинетической энергии носителей заряда. В случае рассеяния носителей заряда на ионах примеси (именно этот механизм преобладает при значительной активации примеси, имеющей место в нашем случае)  $s = -3/2$ .

Средняя концентрация атомов Ве в имплантированном слое при выше указанных энергии ионов и дозе составляет  $2.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , если принять толщину имплантированного слоя равной 0.3 мкм, что соответствует расчету.

#### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость величины  $U_{m\dot{e}dс}$  от температуры одностадийного отжига в диапазоне 370÷450°C. При каждой температуре отжигали по 3 образца. Длительность нагрева и отжига составляла 30 с и 15 с, скорость охлаждения образцов ~10 град/мин.

При использованных температурах отжига знак  $U_{m\dot{e}dс}$  является положительным (плюс на ненагреваемом зонде), следовательно, основными носителями заряда в имплантированном слое являются дырки. При меньших температурах отжига и на обратной стороне пластины знак  $U_{m\dot{e}dс}$  – отрицательный, т.е. основными носителями заряда являются электроны. На обратной стороне  $U_{m\dot{e}dс} = -90$  мВ, на имплантированной стороне до отжига  $U_{m\dot{e}dс} = -75$  мВ.

Из рис. 1 видно, что максимальные значения  $U_{m\dot{e}dс} = 27 \div 28$  мВ на легированном слое лежат в интервале температур отжига 400÷420°C. При более низких температурах не происходит достаточно эффективного отжига радиационных дефектов. Уменьшение значений  $U_{m\dot{e}dс}$  при более высоких температурах скорее всего обусловлено развитием дефектности в кристалле по мере приближения к температуре плавления InSb (525°C) вследствие испарения сурьмы и развития диффузионных процессов, поскольку капсулирующее покрытие отсутствует.

В табл. 1 представлены результаты измерения  $U_{m\dot{e}dс}$  на имплантированном слое, а также температуры и режимы последовательного постадийного отжига, при котором температура последующей стадии на 20÷40°C превышала температуру предыдущей. Отжигали 4 образца, для каждого из которых выбирали индивидуальный температурный диапазон, отличающийся только температурой 1-ой стадии.

Из табл. 1 следует, что в случае постадийного отжига максимальные значения  $U_{m\dot{e}dс}$  на имплантированном слое составляют 35 мВ, что на 25% и более превышает значения, полученные при одностадийном отжиге. Очевидно, что конверсия типа проводимости происходит при температуре отжига 360 – 370°C. Это означает, что при данных температурах концентрация электрически активных радиационных дефектов  $n$ -типа становится ниже концентрации атомов Ве в позициях In кристаллической структуры.

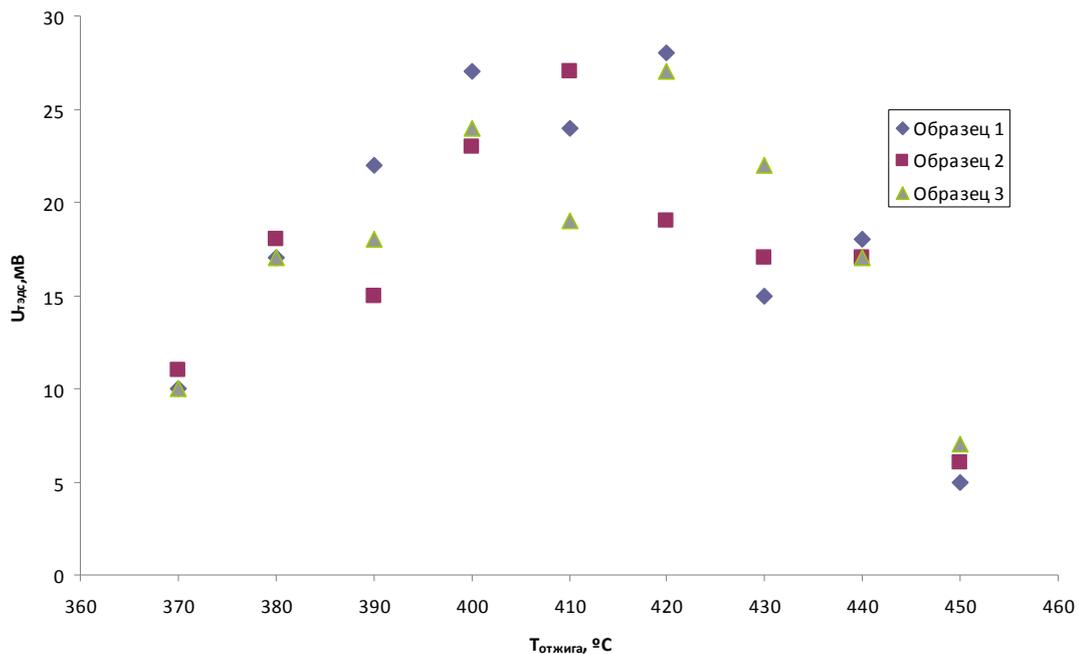


Рис. 1. Зависимость  $U_{m\dot{e}dс}$  на имплантированном слое от температуры одностадийного отжига (при каждой температуре отожжены по 3 образца).

Таблица 1. Результаты измерения  $U_{mэдс}$  (мВ) на имплантированной стороне при последовательном постадийном отжиге образцов

Температура постадийного отжига, °С	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
	$U_{тэдс}$ , мВ	$U_{тэдс}$ , мВ	$U_{тэдс}$ , мВ	$U_{тэдс}$ , мВ
200	-75	***	***	***
240	-75	-75	***	***
270	-70	-75	-75	***
300	-75	-75	-75	-80
330	-30	-30	-35	-50
350	-20	-40	-50	-35
360	20	-40	-25	-5
370	20	20	10	20
380	30	30	<b>35</b>	<b>30</b>
390	<b>35</b>	<b>35</b>	25	25
400	30	25	25	25
410	25	25	20	15
420	20	25	20	15

Анализ представленных в табл. 1 данных показывает, что можно выделить два характерных диапазона температур отжига, в которых происходит резкий подъем значений  $U_{mэдс}$ :  $\Delta T_1 \sim 290\text{--}330^\circ\text{C}$  и  $\Delta T_2 = 360\text{--}390^\circ\text{C}$ . Рассчитанные для этих участков температур значения энергии активации отжига составляют  $E_{a1} = 2.96$  эВ и  $E_{a2} = 6.21$  эВ, соответственно. Значение  $E_{a1}$  соответствует энергии активации движения вакансий индия [5], отсюда можно заключить, что дефекты, отжигающиеся при температуре ниже  $290^\circ\text{C}$ , представляют собой скопления вакансий In или дивакансии, скорость «залечивания» которых определяется скоростью их стока к поверхности. При этом также не исключена возможность «залечивания» вакансий за счет делокализации электрона при релаксации оборванных связей. Интервал температур  $\Delta T_2$  соответствует отжигу, по-видимому, сложных ассоциатов точечных дефектов определенного (одного) типа, обладающих значительными энергиями связи, разрыв которых требует более высоких температур отжига, при которых далее происходит аннигиляция освободившихся простейших дефектов и их сток к поверхности.

На основании представленных результатов и данных работ [6, 7] можно предположить, что в имплантированном слое формируются простые дефекты на основе вакансий в позиции In –  $V_{In}^\bullet$  (дивакансии и скопления вакансий) и сложные ассоциаты точечных дефектов на основе вакансий в позиции In и, возможно, атомов Be, In и Sb в междоузельных положениях ( $In_i^\bullet$ ,  $Sb_i^{\bullet\bullet}$ ,  $Be_i^\bullet$ ). При этом ассоциаты, по-видимому, в наибольшей мере обогащены вакансиями в позиции In, поскольку скорость стока междоузельных атомов In к поверхности значительно больше, чем вакансий в позициях In [8]. Обогащение ассоциатов междоузельными атомами Sb и

вакансиями в позициях Sb является, вероятнее всего, незначительным, о чем свидетельствуют проведенные нами термодинамические расчеты и результаты работы [6].

Из представленных в табл. 1 данных следует также заключить, что отжиг вакансионных образований еще не приводит к преимущественно дырочной проводимости имплантированного слоя, т.е. за перекомпенсацию электрически активных атомов Be ответственны сложные ассоциаты, только после отжига которых слои имеют проводимость  $p$ -типа, обусловленную электрически активными атомами Be.

Сравнение данных, представленных на рис. 1 и в табл. 1 свидетельствует о том, что максимум значений  $U_{mэдс}$  при постадийном режиме сдвинут в более низкотемпературную область по сравнению с одностадийным, а именно от  $400\text{--}420$  до  $380\text{--}390^\circ\text{C}$ . Кроме того, при постадийном режиме достигнуты более высокие значения  $U_{mэдс}$  (35 мВ), чем при одностадийном (28 мВ). Не исключено, что при одностадийном отжиге одновременно происходят процессы диссоциации двух типов исходных радиационных дефектов. Из-за высокой концентрации исходных радиационных и образующихся точечных дефектов процесс диссоциации в этом случае не столь эффективен, а вероятность образования новых ассоциатов повышена. Увеличение температуры  $> 420^\circ\text{C}$  не приводит к повышению  $U_{mэдс}$  (рис. 1), а при увеличении продолжительности отжига  $U_{mэдс}$  уменьшается из-за возрастания вероятности испарения атомов Sb и развития диффузионных процессов в пластине, приводящих к формированию новых ассоциатов дефектов.

При постадийном режиме происходит независимый постепенный отжиг сначала скопленных вакансий, а затем ассоциатов, благодаря

чему не создаются условия для образования новых ассоциатов. Поэтому постадийный режим позволяет не только получить большее значение  $U_{m\text{эдс}}$  и, соответственно, более эффективно отжечь дефекты, но и снизить температуру эффективного отжига.

Принимая во внимание наличие двух типов дефектов в имплантированном слое, представлялось целесообразным исследовать возможности двухстадийного отжига при температурах

$t_1$  и  $t_2$ , для чего были отожжены три группы образцов. В каждой группе варьировали длительность стадий; при переходе к следующей группе повышали температуру первой стадии. Результаты измерения  $U_{m\text{эдс}}$  и расчета соответствующих значений  $\rho$ , а также температуры и длительности отжига для этих образцов представлены в табл. 2, здесь же для сравнения приведены данные по одно-, трехстадийному и постадийному режимам.

Таблица 2. Режимы многостадийных отжигов, результаты измерения  $U_{m\text{эдс}}$  и расчета значений концентрации дырок

№ образца	Стадия 1		Стадия 2		Стадия 3		$U_{\text{тэдс}}$ , мВ (импл. сторона)	$\rho$ , см <sup>-3</sup>
	$t_{\text{отж}}$ , °С	$\tau_{\text{отжига}}$ , с	$t_{\text{отж}}$ , °С	$\tau_{\text{отжига}}$ , с	$t_{\text{отж}}$ , °С	$\tau_{\text{отжига}}$ , с		
1	390	20	***	***	***	***	28	$7.01 \cdot 10^{17}$
2	285	20	385	20	***	***	39	$1.42 \cdot 10^{18}$
3	<b>285</b>	<b>40</b>	<b>385</b>	<b>20</b>	***	***	<b>44</b>	<b><math>1.97 \cdot 10^{18}</math></b>
4	285	80	385	20	***	***	44	$1.97 \cdot 10^{18}$
5	285	120	385	20	***	***	44	$1.97 \cdot 10^{18}$
6	285	180	385	20	***	***	43	$1.84 \cdot 10^{18}$
7	285	40	385	40	***	***	39	$1.42 \cdot 10^{18}$
8	300	20	385	20	***	***	39	$1.42 \cdot 10^{18}$
9	<b>300</b>	<b>40</b>	<b>385</b>	<b>20</b>	***	***	<b>46</b>	<b><math>2.24 \cdot 10^{18}</math></b>
10	300	80	385	20	***	***	46	$2.24 \cdot 10^{18}$
11	300	120	385	20	***	***	46	$2.24 \cdot 10^{18}$
12	300	180	385	20	***	***	45	$2.10 \cdot 10^{18}$
13	300	180	385	40	***	***	45	$2.10 \cdot 10^{18}$
14	330	20	385	20	***	***	37	$1.25 \cdot 10^{18}$
15	<b>330</b>	<b>80</b>	<b>385</b>	<b>20</b>	***	***	<b>46</b>	<b><math>2.24 \cdot 10^{18}</math></b>
16	330	180	385	20	***	***	45	$2.10 \cdot 10^{18}$
17	280	20	340	20	385	15	42	$1.73 \cdot 10^{18}$
18	Постадийный отжиг при температурах (250÷390)°С						35	$1.00 \cdot 10^{18}$

Из данных табл. 2 видно, что увеличение продолжительности первой стадии от 20 до 40 с привело к заметному возрастанию эффективности отжига при двухстадийном режиме. Это свидетельствует о наличии диффузионной составляющей в механизме отжига скоплений вакансий In, реализация которой требует длительности первой стадии не менее 40 с, в течение которых все вакансии индия стекают к поверхности пластины. Дальнейшее увеличение длительности первой стадии не приводит к росту значения  $U_{m\text{эдс}}$ , что говорит о достижении максимально возможного уничтожения вакансионных образований при данной температуре. Для образцов, характеризующихся наибольшей длительностью первой стадии, наблюдается небольшое снижение значения  $U_{m\text{эдс}}$ . Увеличение длительности второй, высокотемпературной стадии, более 20 с приводит к уменьшению  $U_{m\text{эдс}}$ . Эти явления обусловлены, как упоминалось выше, скорее всего, развитием процессов, связанных с испарением поверхностных атомов Sb. На низкотемпературной

стадии это сказывается при больших значениях  $\tau_{\text{отжига}}$  (>120 с), а на высокотемпературной – при меньших (>20 с).

Необходимо заметить (табл. 2), что повышение температуры первой стадии от 285 до 300°С сопровождается ростом  $U_{m\text{эдс}}$ , значение которого уже не возрастает при дальнейшем повышении температуры до 330°С. Это означает, что при температуре 300°С и длительности (40÷120) с происходит наиболее эффективный отжиг вакансионных комплексов. При двухстадийном отжиге при температуре первой стадии 300°С (40÷120) с и температуре второй стадии 385°С (20 с) получены концентрации дырок в легированном слое, соответствующие расчетной средней величине для использованных режимов имплантации при 100%-ной активации атомов бериллия и отсутствии компенсации радиационными дефектами.

#### Выводы

Радиационные дефекты, образующиеся при имплантации ионов  $\text{Be}^+$  в InSb при малых

энергии и дозе, перекомпенсируют электрически активные атомы Ве, которые, согласно работе [2], практически все находятся в позициях индия сразу после имплантации. При этом имеются радиационные дефекты двух типов: скопления вакансий в позиции In и сложные ассоциаты дефектов, которые в наибольшей мере также обогащены вакансиями в позиции In. Перекомпенсацию определяют ассоциаты, только после отжига которых проводимость определяется электрически активными атомами Ве. Эффективность отжига радиационных дефектов

повышается при переходе от одностадийного к двухстадийному режиму. При этом происходит независимый и более полный отжиг скоплений вакансий на низкотемпературной стадии и ассоциатов – на высокотемпературной стадии.

Установлено, что оптимальным является двухстадийный режим отжига с температурой первой стадии  $t_1=300^\circ\text{C}$  и второй –  $t_2=385^\circ\text{C}$ . Длительность первой стадии 40–120 с, второй – около 20 с. Эффективность отжига при двухстадийном режиме в ~1.5 раза выше, чем при одностадийном.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Стоянова И.Г., Скакун Н.А., Трохин А.С. Локализация атомов бериллия в кристаллической решетке антимида индия при ионной имплантации // Поверхность: Физика, химия, механика. 1988. № 8. С. 144–146.
2. Вавилов В.С., Кив А.Е., Ниязова О.Р. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. – М.: Наука, 1981. С. 30.
3. Fujisawa Isao. Type conversion of InSb from p to n by ion bombardment and laser irradiation // Jpn. J. Appl. Phys. 1980. V. 19. № 11. P. 2137–2141.
4. Шалимова К.В. Физика полупроводников. – М.: Энергия, 1976. С. 196–198.
5. Vaidya N., Huang H., Liang D. Grown-in defects of InSb crystals: Models and computation / Dep. of Mathematics & Statistics, York University. – Toronto, Canada M3J 1P3, 2005. P. 9.
6. Höglund A. Electronic structure calculations of point defects in semiconductors / Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 316. – Uppsala, Sweden, 2007. P. 102.
7. Declémya A., Sauvageb T., Kotalic E., Levequed P., Abd El-Atie M.I. Be- and Mg-ion implantation-induced damage in InSb // Materials Science in Semiconductor Processing. 2001. V. 4. № 1-3. P. 277–279.
8. Матаре Г. Электроника дефектов в полупроводниках. – М.: Мир, 1974. 462 с.

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНОМ КОМПОЗИТЕ ПОЛИПАРАКСИЛИЛЕН – СЕРЕБРО

И.А. Богинская, асп., \*А.В. Гусев, м.н.с., \*А.В. Дорофеев, н.с.,  
В.Г. Зиновьев, доц., \*К.А. Маилян с.н.с., \*\*С.А. Озерин, с.н.с.,  
\*\*А.В. Пибалк, вед.н.с., \*И.А. Рыжиков, зав. лаб., \*М.В. Седова, с.н.с.

кафедра Материалов микро-, опто-, наноэлектроники МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\*Институт теоретический и прикладной электродинамики РАН

\*\*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова

e-mail: cokher@mail.ru

**И**змерены и проанализированы спектры катодоллюминесценции металлополимерного композита полипараксилилен-серебро, исследована зонная структура композита, рассчитана плотность состояний и ширина запрещенной зоны, предложена модель переноса энергии в полимерной матрице.

*Cathodoluminescence spectra of polyparaxylylene – silver metallopolymeric composite were measured and analyzed. The band structure of the composite was investigated. The density of states and band gap were calculated. A model of energy transfer in the polymer matrix was suggested.*

**Ключевые слова:** металлополимерный композит полипараксилилен-серебро, аморфный широкозонный полупроводник, энергетическая структура.

**Key words:** polyparaxylylene – silver metallopolymeric composite, large band amorphous semiconductor, energy structure.

### Введение

Перспективность применения металлополимерных композитов, содержащих наноразмерные частицы серебра, подтверждена многими исследованиями [1]. Эти материалы относятся к новому классу искусственно получаемых материалов с заданной структурой и связанными с ней новыми оптическими, сенсорными и каталитическими свойствами. Однако природа электронных взаимодействий между матрицей и кластерами серебра еще не установлена, тогда как ее знание поможет объяснить обнаруженные свойства материала и предсказывать их в дальнейшем.

Для определения электронной структуры полупроводников и диэлектриков широко применяется метод анализа спектров испускания [2]. Поэтому с целью получения прямой информации о плотности состояний в металлополимерном композите полипараксилилен–серебро (ППК – Ag) и типе взаимодействий металлополимер, а также образующихся в исследуемом композите энергетических состояний и их природе, нами впервые были измерены спектры катодоллюминесценции (КЛ) ППК-Ag и выполнен их анализ. Особенности выбранного объекта состоят в том, что полимерная матрица проявляет свойства неупорядоченной структуры с ближним порядком типа аморфного полупроводника с широкой запрещенной зоной [3], стабилизирующей серебряные кластерные частицы. Эти частицы могут быть описаны в терминах аморфных некристаллических веществ. С такой точки зрения композит никогда не рассматривался, хотя подобный подход способен объяснить оптические и электрофизические свойства композита. Частицы серебра в

композите не образуют химических связей с полимером, поэтому серебро можно рассматривать как совокупность сбалансированных в пространстве кластеров малых размеров.

Из литературных данных [4, 5] известно о возможности катодоллюминесценции островковых пленок серебра и квантовых точек серебра. Однако механизм переноса энергии по структуре ППК-Ag с учетом наличия  $\pi$ -связей в матрице, которые не являются чередующимися, и малых частиц серебра с квантовыми свойствами и развитой поверхностью исследован недостаточно. Сегодня существует достаточно полная теория, описывающая механизмы переноса энергии в полимерных полупроводниках в излучательном и безызлучательном режимах [6], описывающая процессы в полимерных цепях с сопряженными  $\pi$ -связями. Излучательные свойства ряда полимеров подробно изучены также в [7], однако сведения о полипараксилилене и композитах, содержащих полимер ППК как матрицу с включениями металла нанометрового размера, ограничены.

Отсюда цель настоящей работы – выявить зонную структуру металлокомпозита полипараксилилен – серебро на основании анализа спектров катодоллюминесценции и предложить модель переноса энергии в полимерной матрице.

### Экспериментальная часть

Металлополимерный композит полипараксилилен – серебро с различной объемной долей серебра получали методом криохимического синтеза за счет пиролитического разложения прекурсора парациклофана и испаренного из эффузионной ячейки Кнудсена серебра, одновременно осажденных на кремниевую подложку в вакууме. Управление содержанием се-

ребра осуществляли вариацией температуры испарения порошка металла. Как было установлено ранее [8], в полученном материале малые кластеры серебра нанометрового размера распределены в пространстве между полимерными глобулами. Подробно структура композита изучена нами в работе [9] методами просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа и малоуглового рентгеновского рассеяния [9]. Там же описаны электрофизические свойства композитов и показано, что они обладают полупроводниковым типом проводимости.

Спектры катодолуминесценции композитов ППК-Ag с концентрацией серебра 0, 2, 6, 9, 13% об. на кремниевой подложке измеряли на растровом электронном микроскопе Quanta FEI 200, оснащенный специальным модулем для измерений катодолуминесценции CromaCL (Gatan), схема измерения показана на рис. 1.

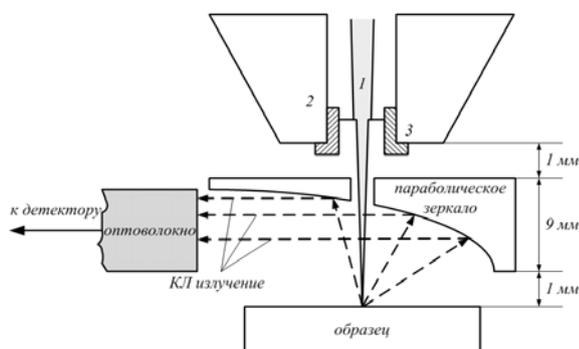


Рис. 1. Схема измерений катодолуминесценции: 1 – электронный пучок, 2 – объективная линза, 3 – платиновая диафрагма.

Ускоряющее напряжение электронного пучка – 30 кВ; ток пучка – 0.6 нА; диаметр пучка – порядка 100 – 300 нм. Детектор USB

4000 излучения входит в состав модуля КЛ CromaCL (Gatan).

Спектры регистрировали при сканировании электронным пучком по области порядка  $600 \times 600$  мкм с разрешением  $512 \times 442$  пикселя; скорость развертки (время стояния электронного пучка в точке) – 50 нс; время выдержки спектрометра – 30 с; количество повторов – 10.

### Результаты и их обсуждение

Согласно литературным данным [10, 11], при возбуждении цепи полимера полипараксилилена основным возбужденным состоянием является мономерное звено. Миграция возбужденного состояния в полипараксилилене, в отличие от истинно сопряженных полимеров, происходит не вдоль цепи, а только поперек. Существует мнение, что в полимерных цепях могут существовать следующие структурные несовершенства, которые создают энергетические состояния, участвующие в процессах излучательной рекомбинации и отображаемые в спектрах испускания:

- гетеролитический обрыв цепи на группе  $-CH_2-$  с отсутствием электронов или с парой электронов. В этом случае появляются два состояния: катион  $-CH_2^+$  и анион  $-CH_2^-$ ;
- обрыв цепи по метильной группе  $-CH_3$ ;
- ненасыщенная делокализованная  $\pi$ -связь в ароматическом кольце, образованная шестью  $\pi$ -электронами, может принимать электрон и образовывать анионный резонанс  $-C_6H_4^-$ .

Предложена следующая схема переноса энергии между мономерными звеньями ППК, приведенная на рис. 2 [11, 12]:

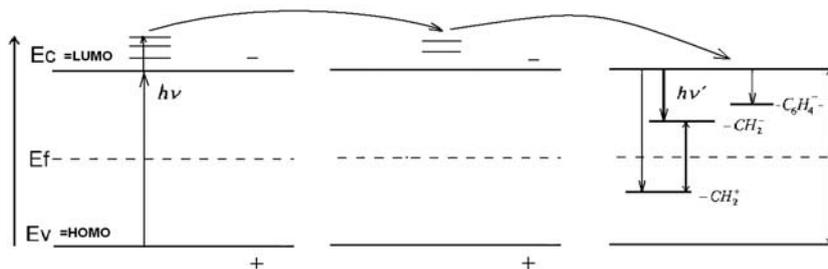


Рис. 2. Энергетическая схема ППК, иллюстрирующая процессы переноса энергии и излучения в ППК между мономерными звеньями.

Схема основана на теории переноса энергии и миграции возбужденных состояний по мономерным звеньям полимера, содержащего  $\pi$ -связи с учетом их несопряженности для ППК. На схеме стрелками показан перенос энергии и миграция возбужденного состояния между мономерными звеньями полимерных цепей.

ППК-Ag характеризуется наличием зонной структуры с запрещенной зоной, в которой присутствуют локализованные состояния, образованные дефектами полимерной цепи с находящимся на них зарядом, так называемые поляроны.

Спектры катодолуминесценции (КЛ) ППК и ППК-Ag приведены на рис. 3.

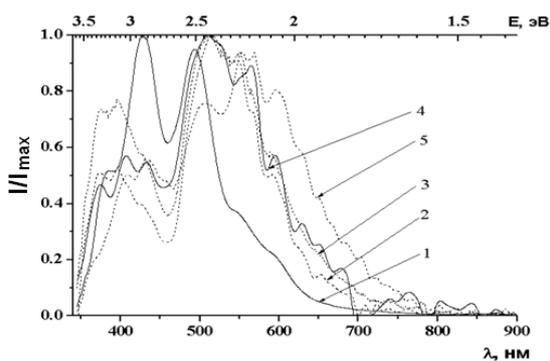


Рис. 3. Нормированные спектры катодолюминесценции чистого ППК и композитов ППК–Ag с различным содержанием серебра (% об.): 1 – ППК; 2 – 2; 3 – 6; 4 – 9; 5 – 13.

Как видно из рис. 3, спектр КЛ чистого полимера представляет собой совокупность пяти пиков испускания, соответствующих рекомбинации носителей из синглетных возбужденных состояний, присущих данному материалу, и по характеру и диапазону испускания схож с описанными в литературе спектрами испускания для полимеров класса полиариленов, например, полифениленвинилена, бензола и его производных [12].

Из спектров КЛ для ППК–Ag видно уменьшение интенсивности испускания с увеличением содержания серебра.

При введении серебра в полимер происходит заметное изменение формы спектров. По виду спектры с серебром можно разделить на 2 группы: с концентрацией серебра 2 и 6% об. и с концентрацией серебра 9 и 13% об. Уширение пиков испускания в композите по сравнению с ППК объясняется уменьшением времени жизни носителей заряда в возбужденном состоянии из-за роста роли фонных взаимодействий [12]. Уширение можно оценить как  $\Delta \nu \approx 2/\tau$ , то есть в виде обратно пропорциональной зависимости от времени жизни носителей. Смещение пиков испускания в композите в длинноволновую область по сравнению со спектром ППК объясняется ростом степени делокализации состояний в полимерной цепи, а также многоэлектронными эффектами в цепи полимера, что называется перенормировкой запрещенной зоны [12]. Усложнение спектров испускания ППК–Ag есть следствие переходов с участием состояний кластеров серебра или с участием дефектов в матрице, появление которых вызвано наличием малых частиц серебра в структуре. Крайний пик в спектре чистого полимера с максимальной энергией соответствует переходу зона-зона. Остальные пики обусловлены рекомбинацией полярон-разрешенная зона, полярон-полярон в соответствии со схемой на рис. 2.

Из ранее проведенных рентгеноструктурных исследований известно [9], что размер

серебряных частиц меняется с изменением концентрации металла в композите, как показано на рис. 4.

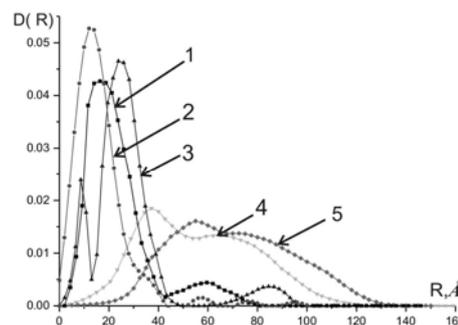


Рис. 4. Графики распределения частиц серебра по размерам в композите ППК–Ag в зависимости от концентрации серебра (% об.): 1 – 2; 2 – 4; 3 – 8; 4 – 10; 5 – 12.

Исходя из распределения частиц по размерам, композиты можно разделить на 3 группы. При концентрациях серебра до 4% об. средний размер частиц составляет 1-2 нм, и их распределение,  $D(R)$  унимодально. Такие частицы должны обладать квантовыми свойствами. У частиц большего размера квантование отсутствует. При концентрации 8% об. преобладают частицы размером 3-4 нм. Это переходная концентрация между большими и малыми частицами. При больших концентрациях, 10-12% об., присутствуют большие частицы размером 10-12 нм одновременно с частицами с меньшим размером, 4 нм, распределение  $D(R)$  при этом бимодально. Размер серебра должен определять тип интерфейса матрица-металл и, соответственно, его свойства, что связано со степенью развитости поверхности и поверхностных состояний кластера. Данный факт обуславливает вид спектров и механизмы переноса энергии и заряда. Возможно, что часть пиков в спектрах испускания принадлежит переходам с участием квантовых уровней кластеров серебра [13], а часть малоатомных кластеров может образовывать комплексы с полимером без образования химической связи и давать свои характерные переходы, однако их концентрация в композите незначительна.

Уменьшение интенсивности КЛ связано с уменьшением вероятности испускания и с поглощением испускаемого света металлом [14]. Интенсивность испускания при содержании серебра 9% об. минимальна. При данной концентрации меняется вид кластеров и характер их взаимодействия друг с другом. При этом количество кластеров большого размеров, ведущих себя как объемное серебро, мало, преобладают кластеры среднего размера, 3-4 нм, с максимально развитой поверхностью, не являющиеся квантовыми точками и не способные к участию в излучении.

Серебро в композите может способствовать созданию следующих энергетических состояний:

- выступать донором электронов в полимерную цепь на ароматическое кольцо с образованием аниона  $-C_6H_4^-$  и на радикалы  $-CH_2^+$  с образованием анионов  $-CH_2^-$ ;
- создавать свои переходы, будучи квантовой точкой или образуя комплексные соединения с мономером;
- способствовать образованию полимера с более короткой длиной цепи и уменьшением доли кристаллического полимера, что приводит к увеличению концентрации полярных состояний.

Из спектров катодолюминесценции нами определена величина запрещенной зоны ( $E_g$ ) для композитов с разной концентрацией серебра и чистого ППК. Полученные величины показаны на рис. 5.

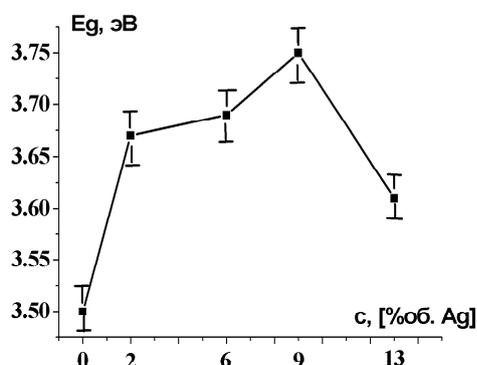


Рис. 5. Изменение ширины запрещенной зоны ППК-Ag в зависимости от содержания серебра.

Величина  $E_g$  изменяется немонотонно с максимумом для концентрации серебра 9% об. Ширина запрещенной зоны определяется зонной структурой полимера, а изменение ширины запрещенной зоны обусловлено влиянием введенного серебра в матрицу. Серебряные кластеры влияют на процесс полимеризации и, как следствие, на среднюю длину олигомерной цепи. Именно она определяет энергию наивысшего занятого состояния и наименьшего свободного состояний, расстояние между которыми является запрещенной зоной в материале. Введение серебра способствует образованию большего количества центров зародышеобразования полимера и укорочению цепей. Максимум запрещенной зоны при 9% об. Ag объясняется структурными особенностями серебряных частиц для данной концентрации, заключающимися в сосуществовании одновременно больших частиц размером  $> 4$  нм и малых частиц размером до 4 нм, особым образом расположенных в пространстве композита, и образующих надструктуру с особыми свойствами. Их изучение требует применения оптических

методов исследования: измерений светорассеяния и эллипсометрических измерений и выходит за рамки настоящей работы.

Как отмечалось ранее, из спектров испускания может быть рассчитана плотность состояний в композите [11]. Согласно [11], спектральная мощность излучения пропорциональна вероятности переходов и плотности состояний носителей заряда с поправкой на поглощение серебром и на влияние окружающей среды на испускание, полученной из термодинамических соображений в виде коэффициента.

Мощность  $W$  связана с интенсивностью  $I$  излучения:

$$W(\nu) = \int I(\nu, \Omega) d\Omega, \text{ где } \Omega - \text{ телесный угол}$$

Мощность спонтанного излучения при переходе  $m \rightarrow n$  равна:

$$dW_{mn} = A_{mn} h dN_m \nu_{mn},$$

где  $A_{mn}$  – вероятность излучения

$$A_{mn} = \frac{8\pi}{c^2} \frac{g_k}{g_i} \int \nu^2 \varepsilon(\nu) d\nu \Theta(\nu),$$

где  $\nu$  – частота,  $g_i, g_k$  – статистический вес,  $\varepsilon(\nu)$  – коэффициент экстинкции,  $\Theta(\nu)$  – коэффициент, учитывающий воздействие среды на спектр люминесценции,  $n$  – коэффициент преломления среды.

$$\Theta = n \frac{(2n^2 + 1)^2}{9n^4}$$

Ранее проведенные измерения эллипсометрических параметров образцов композита, проведенные на спектроаналитическом комплексе САГ-2000, и измерения пропускания и отражения, проведенные на спектрофотометре Cary Varian, позволили определить коэффициенты преломления и экстинкции [15], используемые в расчете.

На рис. 6 а-е приведены результаты расчета плотности состояний в композите и чистом ППК.

Плотность состояний максимальна при концентрации серебра 2% об. и постепенно уменьшается до 9% об. серебра. При дальнейшем росте объемной доли серебра до 13% об. плотность состояний увеличивается. Уменьшение плотности состояний до концентрации 9% об. объясняется уменьшением количества активных мелких кластеров серебра по сравнению с 2% об.

Минимальное испускание и минимальная плотность состояний при содержании серебра в композите 9% об. объясняется, с одной стороны, уменьшением числа квантованных частиц, что показано на графиках распределения частиц по размерам, и, с другой – ростом количества поглощающей фазы серебра. При росте кон-

центрации металла до 13% об. размер частиц серебра растет, но концентрация больших частиц уменьшается, одновременно увеличи-

вается число квантованных частиц, что приводит к росту плотности состояний.

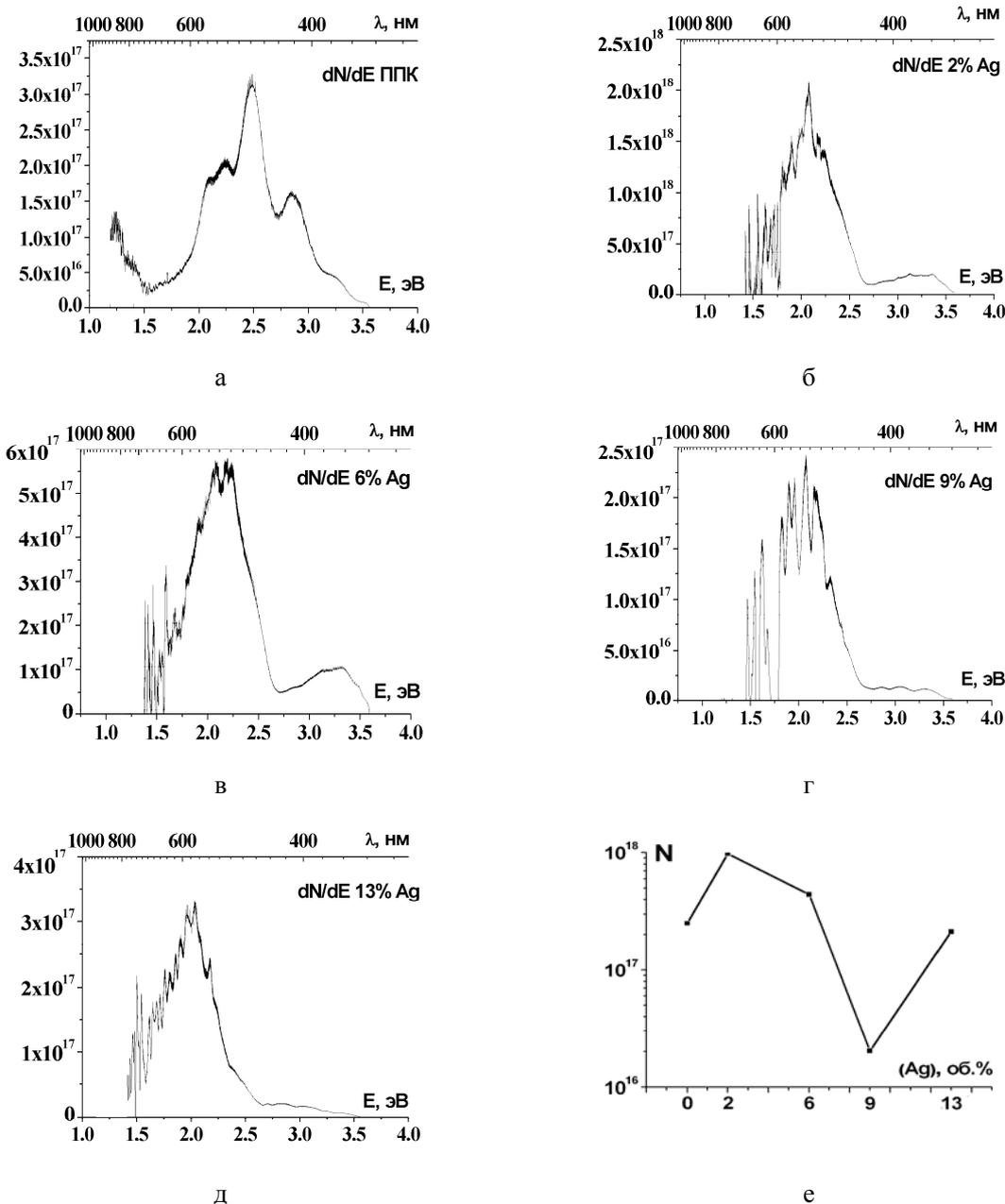


Рис. 6. Плотность состояний в композитах ППК-Ag (а-д) и интегральная плотность состояний (е).

Сложность графиков плотности состояний ППК-Ag объясняется влиянием наночастиц серебра на структуру матрицы в результате появления дополнительных энергетических состояний. Они определяют существование новых пиков в спектре испускания композита по сравнению с чистым ППК либо за счет образования нового типа полярона с участием валентного электрона серебра, либо за счет переходов в квантовой частице серебра. В запрещенной зоне имеется ненулевая плотность состояний, что характерно для аморфных материалов с широкой запрещенной зоной.

### Выводы

1. Показана возможность использования метода катодолюминесценции для изучения энергетической структуры металлополимерных композитов. Выявлено, что введение серебра в полимерную матрицу меняет вид спектров катодолюминесценции. С ростом концентрации металла уменьшается средняя длина олигомерной цепи в полимере и увеличивается число свободных радикалов. Число зарядовых состояний растет. Это приводит к смещению пиков излучения с увеличением концентрации серебра и усложнению вида спектров испускания композита.

2. Показана связь между изменением вида спектров катодоллюминесценции композита ППК-Ag и распределением по размерам частиц металла в матрице в зависимости от концентрации. Установлено, что размер частицы и взаимодействие между собой частиц разного размера определяет ее излучательные свойства. Показано, что введение серебра в полимерную матрицу приводит к уменьшению интенсивности катодоллюминесценции из-за поглощения композитной металлополимерной средой.

3. Образующий матрицу полимер можно рассматривать в рамках теории зонной структуры аморфных широкозонных полупроводниковых материалов. Наличие в спектре испускания чистого ППК дискретных пиков говорит о существовании в запрещенной зоне нескольких энергетических состояний;

4. Частицы серебра в полимерной матрице являются инжекторами электронов для образования зарядовых поляронных состояний. В случае, когда частицы серебра имеют размер порядка 2 нм, они ведут себя как квантовые

точки с дискретными уровнями, что проявляется в усложнении спектров катодоллюминесценции, тогда как при больших размерах квантовые свойства отсутствуют.

5. На основе спектров испускания рассчитана плотность состояний ППК и композита ППК-Ag. Определена зависимость изменения ширины запрещенной зоны композита от концентрации металла.

6. Наличие области концентрации Ag 9% об., в которой наблюдается максимум величины запрещенной зоны, минимум интегральной интенсивности КЛ и минимум интегральной плотности состояний ППК-Ag, позволяет определить ее как особую точку, обусловленную размерными особенностями кластеров частиц серебра.

*Авторы благодарят ЦКП МФТИ за проведенные измерения спектров катодоллюминесценции.*

*Работа поддержана грантами РФФИ: 10-02-90466-Укр\_а; 10-02-91750-АФ\_а; 11-02-92475-МНТИ\_а.*

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Чвалун С.Н. ГПП-синтез поли-*n*-ксилилен-металл (полупроводник) нанокпозиционных материалов для химических сенсоров // Рос. нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1-2. С. 58–70.
2. Гусев А.В., Маилян К.А., Пибалк А.В., Рыжиков И.А., Чвалун С.Н. Перспективы применения наноструктурированных полимерных и наноккомпозитных пленок на основе поли-*n*-ксилилена для микро-, опто- и наноэлектроники // Радиотехника и электроника. 2009. Т. 54. № 7. С. 875–886.
3. Богинская И.А., Гусев А.В., Маилян К.А., Озерин С.А., Пибалк А.В., Рыжиков И.А., Седова М.В., Чвалун С.Н. Структура и электропроводность пленочных металлополимерных наноккомпозитов полипараксилилен - серебро // Радиотехника и электроника. 2011. Т. 56. № 1. С. 1–7.
4. Федоров А.В., Рухленко И.Д., Баранов А.В., Кручинин С.Ю. Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек. – СПб.: Наука, 2011. 263 с.
5. Накаряков А.С., Лачинов А.Н., Пономарев А.Ф., Цеплин Е.Е., Антипин В.А. Оценка энергетического распределения ловушечных состояний в полимерных пленках // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. № 12. С. 2397–2402.
6. Петров Ю.А. Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1986. 368 с.
7. Drachsel W., Adelt M., Nilius N., Freund H.-J. Cathodoluminescence of small silver particles on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) // J. Electron Spectroscopy & Related Phenomena. 2002. V. 122. P. 243–249.
8. Походенко В.Д., Губа Н.Ф. Фотофизические свойства полимеров с системой сопряженных связей и их использование в процессах преобразования световой энергии // Теор. и эксперим. химия. 1994. Т. 30. № 5. С. 241–307.
9. Allen N.S. Handbook of photochemistry and photophysics of polymeric materials. – New Jersey: John and Willey Sons Inc., 2010. 690 p.
10. Barford W. Electronic and optical properties of conjugated polymers. – Oxford: Clarendon Press, 2005. 263 p.
11. Sariciftci N.S. Primary photoexcitations in conjugated polymers: Molecular exciton vs. semiconductor band model. – Singapore: World Scientific, 1998. 640 p.
12. Журавлева Т.С., Иванова О.П., Криничная Е.П., Мисуркин И.А., Титов С.В., Завьялов С.А., Григорьев Е.И. Фотопроводимость пленок наноккомпозитов поли-*n*-ксилилен+CdS в широком интервале температур // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 8. С. 75–82.
13. Арсеньева-Гейль А.Н. Внешний фотоэффект с полупроводников и диэлектриков. – М.: Гос. изд-во тех.-теор. лит-ры, 1957. 226 с.
14. Паркер С. Фотоллюминесценция растворов. – М.: Мир, 1972. 357 с.
15. Кизель В.А. Практическая молекулярная спектроскопия. – М.: МФТИ, 1998. 248 с.
16. Afanas'ev K., Boginskaya I., Baikov B., Gysew A., Mailyan K., Ryzhikov I., Chvalyn V. Optical properties of polyparaxylylene-silver, an advanced optical material // Abstracts of the XII Int. Conf. of Young Scientists «SPO-2011». – Kiev, 2011. P. 224–225.

## КОМПОЗИТЫ ИЗ СУБМИКРОННЫХ СФЕР $Y_2O_3$ С ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ОСНОВОЙ НАНОРАЗМЕРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ДИОКСИДА ТИТАНА: ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ

\*Н.А. Дулина, аспирант, Л.Н. \*\*Оболенская, студент,  
\*А.В. Толмачев, профессор, \*О.М. Вовк, с.н.с., \*\*Е.В.Савинкина,  
профессор, \*\*\*Г.М. Кузьмичева, профессор, \*\*\*\*Н.В. Садовская, в.н.с.,  
\*\*\*\*Н.А. Прокудина, доцент

\*Институт монокристаллов НАН Украины,

\*\*кафедра Неорганической химии им. А.Н. Реформатского МИТХТ им. М.В.Ломоносова,

\*\*\*кафедра Физики и химии твердого тела МИТХТ им. М.В.Ломоносова,

\*\*\*\*кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина МИТХТ им. М.В.Ломоносова

\*\*\*\*\*ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»

e-mail: galina\_kuzmicheva@list.ru

**В**первые получены композиты анатаз/ $Y_2O_3$ ,  $\eta$ - $TiO_2/Y_2O_3$ , Degussa P25/ $Y_2O_3$  нанесением наноразмерных модификаций диоксида титана со структурами анатаза и  $\eta$ -модификации и Degussa P25 на субмикронные сферы  $Y_2O_3$  путём совместного диспергирования порошков  $Y_2O_3$  и  $TiO_2$  в слабощелочной водной среде либо диспергирования порошка  $Y_2O_3$  в кислотном титансодержащем гидрозоле с последующей обработкой. Исходные вещества и композиты охарактеризованы методами рентгенографии, ИК-спектроскопии, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом, низкотемпературной ( $-196^\circ C$ ) адсорбции азота.

Composites anatase/ $Y_2O_3$ ,  $\eta$ - $TiO_2/Y_2O_3$ , Degussa P25/ $Y_2O_3$  and Hombifine/ $Y_2O_3$  were prepared by simultaneous dispersion of  $Y_2O_3$  and  $TiO_2$  powders in weakly alkaline aqueous media or dispersion of  $Y_2O_3$  powders in acidic titania-containing hydrosols followed by special treatment. Initial reagents and composites were characterized by X-ray diffraction, IR spectroscopy, transmission and scanning electronic microscopy with X-ray spectral microanalysis.

**Ключевые слова:** наночастицы оксида титана, субмикронные микросферы оксида иттрия, композиты на  $Y_2O_3$  с  $TiO_2$ .

**Key words:** titania nanoparticles, titanium dioxide, yttrium oxide, submicron spheres, composites.

### Введение

Повышенный интерес к композитам на основе микросфер  $Y_2O_3$  и наноразмерных модификаций диоксида титана объясняется специфическими свойствами  $Y_2O_3$  и нано- $TiO_2$  со структурами анатаза и новой  $\eta$ -модификации [1]. Оксид иттрия широко используется в качестве оптических сред, в каталитических процессах, где требуются катализаторы на основе носителей, сочетающих высокую удельную поверхность с химической стабильностью на воздухе и устойчивостью при повышенных температурах [2 – 4]. Не менее важную роль в применении порошков оксида иттрия в производстве катализаторов играют их структурно-морфологические характеристики – в первую очередь, размеры составляющих частиц и величина поверхности. Из литературных данных известно [5, 6], что полученные методом гомогенного осаждения сферические частицы тугоплавких оксидов редкоземельных элементов (в том числе,  $Y_2O_3$ ) характеризуются мезопористой структурой, которой свойственно наличие полостей и каналов с диаметром в интервале 5 – 50 нм. Кроме того, сферическая форма частиц наиболее предпо-

читательна для успешного протекания процессов адсорбции и катализа, поскольку она обеспечивает прямой доступ ко всей поверхности частицы.

Что же касается наноразмерных модификаций диоксида титана, то все они, являясь широкозонными полупроводниками, фотоактивны, что перспективно для фотокатализа (см. напр. [7]) и производства солнечных батарей (см. напр. [8]). Кроме того, отличительной особенностью наночастиц  $TiO_2$  является способность к самогенерации активных гидроксигрупп на их поверхности в водной среде, что резко улучшает сорбционные и (фото)каталитические свойства материала [9]. Не исключено, что композиты на основе оксида иттрия и нанодиоксида титана могут проявлять свойства как исходных компонентов, так и оригинальные.

Цель данной работы – получение и характеристика  $Y_2O_3$  и диоксида титана двух модификаций (анатаза и  $\eta$ - $TiO_2$ ), а также композитов анатаз/ $Y_2O_3$  и  $\eta$ - $TiO_2/Y_2O_3$ .

### Методическая часть

Образцы с наноразмерными модификациями диоксида титана со структурой анатаза (образец 1) и  $\eta$ - $TiO_2$  (образец 2) получали низко-

температурным гидролизом различных форм сольватированного сульфата титанила в сильнокислотной среде [10–15].

Сферические слабоагломерированные монодисперсные частицы  $Y_2O_3$  получали методом гомогенного осаждения из водных растворов по методике [16]. Порошок  $Y_2O_3$  марки ИтО МГр чистотой 99.99% растворяли в азотной кислоте. Образующийся раствор  $Y(NO_3)_3$  (0.5 моль/л) смешивали с раствором осадителя – карбамида  $(NH_2)_2CO$  (1 моль/л), нагревали реагирующую смесь до  $90 \pm 1^\circ C$  и перемешивали в течение 5 ч. Конечный осадок прекурсора отделяли центрифугированием, промывали несколько раз бидистиллированной водой и этанолом и высушивали при температуре  $25^\circ C$  в течение 48 ч. Для синтеза  $Y_2O_3$  прекурсор подвергали низкотемпературной кристаллизации при температуре  $750^\circ C$  в течение 2 ч.

Композиты – анатаз/ $Y_2O_3$  и  $\eta$ - $TiO_2$ / $Y_2O_3$  – получали нанесением образца **1** (с наноразмерным анатазом) и образца **2** (с наноразмерным  $\eta$ - $TiO_2$ ) на  $Y_2O_3$  путём совместного диспергирования порошков  $Y_2O_3$  и  $TiO_2$  в слабощелочной (рН 9) водной среде с последующим перемешиванием суспензии на магнитной мешалке и отделением твёрдой фазы (композиата  $TiO_2/Y_2O_3$ ) фильтрованием. Полученные композитные образцы повторно диспергировали в воде, водную суспензию подвергали воздействию ультразвука, после чего твёрдую фазу композиата  $TiO_2/Y_2O_3$  повторно отделяли фильтрованием. Образцы, полученные введением оксида иттрия в реакционную смесь, рН которой предварительно доводили до 7 – 9, на воздухе «расплывались».

Кроме того, получали композиты оксида иттрия с титаноксидными частицами, нанесёнными на субмикронные сферы  $Y_2O_3$  (анатаз/ $Y_2O_3$ ,  $\eta$ - $TiO_2$ / $Y_2O_3$ , Degussa P25/ $Y_2O_3$  путём диспергирования последних в кислотном (рН  $\approx$  1) гидрозоле  $TiO_2$ , полученном 180-секундным гидролизом сульфата титанила, сольватированного водой и серной кислотой. Через 5 мин непрерывного взбалтывания суспензии твёрдую фазу отделяли фильтрованием и высушивали при  $100^\circ C$ . Увеличение массы микросфер по сравнению с исходной навеской составило 6% (в то время как при нанесении в щелочной среде увеличение массы не превышало 0.2%). Коммерческий образец Degussa P25 имеет следующий состав: ~86% анатаз + ~14% рутил; удельная поверхность по БЭТ / сравнительному методу – 53.1/54.3 м<sup>2</sup>/г, объём ультраананопор – 0.016 см<sup>3</sup>/г, объём микропор до 300 нм – 0.163 см<sup>3</sup>/г;  $L=22(1)$  нм).

Рентгеновскую съёмку всех образцов проводили на дифрактометрах HZG-4 (Ni – фильтр) и ДРОН-3 (графитовый плоский монохроматор):

$CuK_\alpha$  на дифрагированном пучке в пошаговом режиме (вращение; время набора импульсов 10 с, величина шага  $0.02^\circ$ , интервал углов  $2\theta$  2– $50^\circ$ ). Качественный фазовый анализ образцов осуществляли с использованием базы данных JCPDS PDF-2 и оригинальных работ. Параметры элементарной ячейки уточняли с помощью программы DICVOL04. Величину  $L$  (область когерентного рассеяния – ОКР) – средний размер кристаллита в направлении нормали к отражающим плоскостям рассчитывали по формуле Шеррера  $L = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$  [17], где  $\lambda$  – длина волны,  $2\theta \sim 25^\circ$  для диоксида титана и  $2\theta \sim 29^\circ$  для  $Y_2O_3$ ,  $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$  (дифракционные отражения аппроксимированы функцией Гаусса) – физическая ширина пика для изучаемой фазы,  $B$  – интегральная ширина пика,  $b$  – инструментальная поправка для эталона (порошок  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ). Стандартное отклонение  $\pm 5\%$ . Для изучения микроструктуры образцов с элементным анализом их отдельных частей применяли сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения с автоэмиссионным катодом 7500F фирмы JEOL (Япония), энергодисперсионный рентгеновский микроанализатор INCA Penta FETx 3 фирмы OXFORD (Великобритания). Образцы наносили на проводящий углеродный скотч и загружали в высоковакуумную камеру ( $2.6 \times 10^{-8}$  Па) электронного микроскопа. Получали СЭМ-изображение отдельных частиц в режиме низкоэнергетических вторичных электронов (ускоряющее напряжение составляло 20 кВ). Затем методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), используя энергодисперсионный рентгеновский микроанализатор, установленный в той же высоковакуумной камере микроскопа, определяли химический качественный и количественный состав. Количественный анализ проводили, используя математическую программу INCA Penta FET для всех элементов с атомным номером  $N \geq 3$ . Стандарты, использованные при количественном анализе: C – CaCO<sub>3</sub>, Ti – Ti, V – V, Fe – FeS<sub>2</sub>, Y – Y, K – MAD-10 Feldspar, O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; предел повторяемости (г) результатов 0.1%. Микроструктуру субмикронных сфер оксида иттрия изучали на просвечивающем электронном микроскопе EM-125 фирмы Селми (Украина). Водную суспензию образцов, приготовленную с помощью ультразвукового облучения диспергатором УЗДН-2Т, наносили на специальную медную микроскопическую сеточку, покрытую углеродной пленкой, и высушивали в естественных условиях. Далее образец исследовали в микроскопе при ускоряющем напряжении 100 кВ в режиме светлопольного наблюдения, для чего изображение выводили на компьютер с помощью ПЗС-камеры, в которой дополнительно оборудован данный микроскоп. Сорбционную емкость об-

разцов по азоту при  $-196^{\circ}\text{C}$  измеряли объемным статическим методом (ГСИ № 46147-10: ASAP 2020, Micromeritics) и представляли в виде изотерм сорбции (адсорбции и десорбции). Удельную поверхность образцов определяли методом Брунауэра–Эмметта–Теллера (БЭТ) и сравнительным методом из адсорбционной ветви изотермы в области равновесных относительных давлений азота 0.05–0.35 и 0.4–0.8, соответственно. В качестве стандартной использовали изотерму, полученную для непористого стандартного образца АСХ-1-4 (удельная поверхность по БЭТ –  $4.18 \text{ м}^2/\text{г}$ ) ГСО 9735-2010 (комплект стандартных образцов наноструктурированного оксида алюминия АСХ-1). Средний размер частиц ( $d$ , нм) рассчитывали по формуле:  $d = \frac{K_v}{\rho S} \cdot 10^9$ , где  $\rho$  – рентгеновская плотность диоксида титана ( $\text{г}/\text{м}^3$ ),  $S$  – удельная поверхность, определенная с помощью сравнительного метода ( $\text{м}^2/\text{г}$ ),  $K_v$  – фактор формы

частиц [18]). Для оценки гидроксильности поверхности композитных образцов  $\text{TiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  проводили анализ методом ИК спектроскопии (ИК спектрометр Инфралюм ФТ-02, съёмка в стеклах из КВг на вазелиновом масле в интервале  $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ ).

### Результаты и их обсуждение

Рентгенографический анализ образца  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (рис. 1а) свидетельствует о его однофазности (с учетом чувствительности рентгенофазового анализа) и кристаллизации  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в пр. гр.  $Ia\bar{3}$  (JCPDS №89-5592) с параметром элементарной ячейки  $a=10.5664(6)\text{Å}$  и размерами кристаллитов (области когерентного рассеяния)  $L=29(1) \text{ нм}$ .

По данным ПЭМ (рис. 1б), этот образец состоит из субмикронных сфер  $\text{Y}_2\text{O}_3$  со средним диаметром 128 нм, а гистограмма распределения частиц свидетельствует об их высокой однородности по размерам (дисперсия не превышает 10%) (рис. 1в).

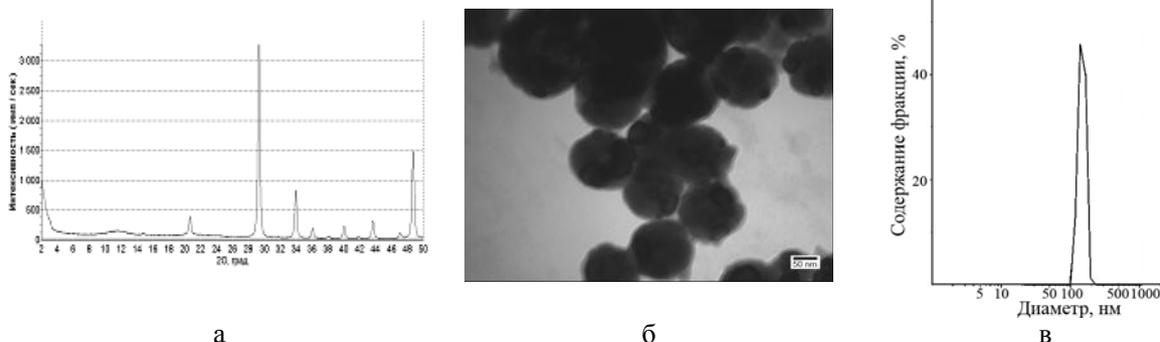


Рис. 1. Дифрактограмма (а), фотография ПЭМ (б) и распределение частиц по размерам (в) образца  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

На рис. 2а приведена изотерма сорбции азота для образца  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , характеризующаяся петлей гистерезиса типа Н1 по классификации ИЮПАК [19]. Такая петля характерна для капиллярной конденсации азота в пористом (межчастичном) пространстве материалов, состоящих из близких по размеру корпускулярных частиц [20]. Удельная поверхность образца по БЭТ и сравнительному методу, соответственно, равна  $9.9(1) \text{ м}^2/\text{г}$  и  $9.3(1) \text{ м}^2/\text{г}$ . Образец характеризуется бипористой структурой: на кривой распределения мезопор по размерам (рис. 2б) наблюдаются мелкие и крупные поры, объем которых составляет, соответственно,  $0.006$  и  $0.030 \text{ см}^3/\text{г}$ , преобладающие размеры –  $2.7$  и  $35\text{--}45 \text{ нм}$ , соответственно. По всей вероятности, мелкие поры образуются между первичными нанокристаллитами. Более крупные поры представляют, скорее всего, пространство между агрегированными вторичными частицами. Средний размер этих частиц, рассчитанный по формуле (1) с  $K_v = 6$  (для сфер), составляет  $130 \text{ нм}$  и полностью соответствует размерам, определенным по фотографиям микроструктуры (рис. 1б).

Что же касается образцов **1** (рис. 3а) и **2** (рис. 3б), то в образце **1**, кроме фазы со структурой анатаза (JCPDS №21-1272), присутствует в минимальном количестве фаза  $\beta\text{-TiO}_2$  (JCPDS №46-1238, пики при  $2\theta \sim 15^\circ, \sim 29^\circ$ ), а образец **2** – беспримесный, содержит только фазу со структурой  $\eta\text{-TiO}_2$ , для которой характерен пик при  $2\theta \sim 5^\circ$  [1 – 3].

Образцы, кроме состава, различаются размерами кристаллитов:  $L = 5 \text{ нм}$  (образец **1**) и  $L = 3 \text{ нм}$  (образец **2**), т.е. области когерентного рассеяния в случае образца со структурой  $\eta\text{-TiO}_2$  меньше.

На дифрактограммах композита анатаз/ $\text{Y}_2\text{O}_3$  наблюдаются только пики, принадлежащие фазе  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (рис. 4а), а на дифрактограмме композита  $\eta\text{-TiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  дополнительно к  $\text{Y}_2\text{O}_3$  наблюдаются дополнительные отражения с малой интенсивностью, относящиеся к гидратированному (в разной степени) диоксиду титана (основные отражения при  $2\theta \sim 11\text{--}12^\circ$ ) (рис. 4б). Дифракционные отражения исходного диоксида титана отсутствуют на полученных рентгенограммах, вследствие их малого количества (чувствительность метода для данных образцов  $\geq 2 \text{ вес.}\%$ ).

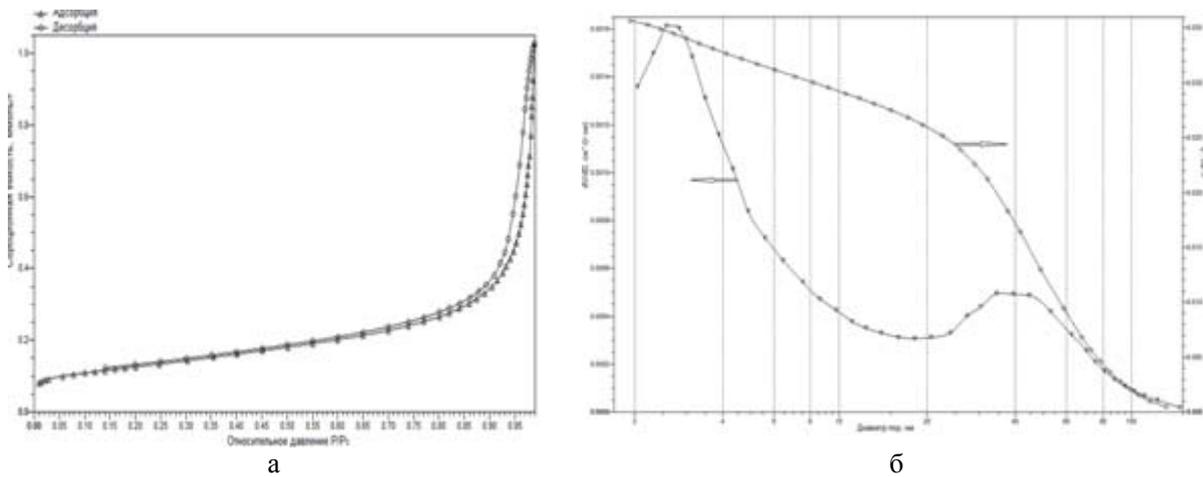


Рис. 2. Изотерма сорбции азота при  $-196^{\circ}\text{C}$  (а) и интегральное (V) и дифференциальное (dV/dD) распределение пор по размерам (б) для образца  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

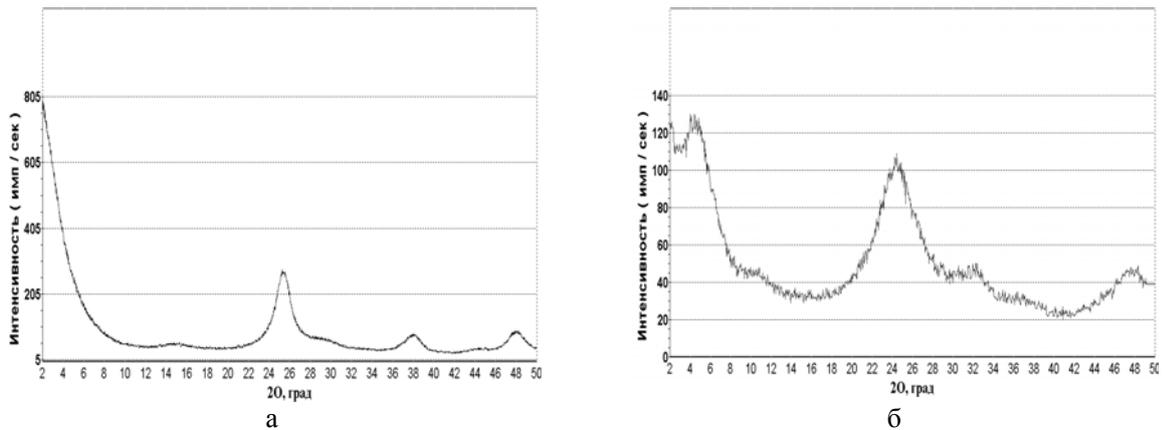


Рис. 3. Дифрактограммы образца 1 с анатазом (а) и образца 2 с  $\eta\text{-TiO}_2$  (б).

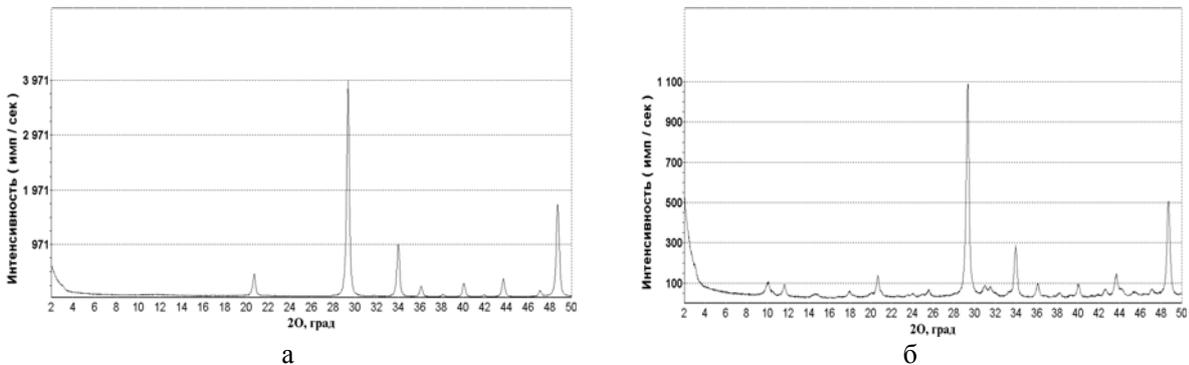


Рис. 4. Дифрактограммы композита анатаз/ $\text{Y}_2\text{O}_3$  (а) и  $\eta\text{-TiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  (б).

Сравнение микроstructures полученных композитов (рис. 5 и 6) не исключает присутствие анатаза на поверхности сфер  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в случае композита анатаз/ $\text{Y}_2\text{O}_3$  (рис. 6) и наличие диоксида титана или/и гидратированного диоксида титана вне сфер для  $\eta\text{-TiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  (рис. 5), что подтверждено рентгеноспектральным микроанализом (рис. 6в).

Такая ситуация может быть объяснена склонностью к агрегированию наночастиц диоксида титана, причем эта тенденция сильнее выражена в случае  $\eta$ -модификации, что препятствует нанесению наноразмерного  $\eta\text{-TiO}_2$  на поверхность субмикронных сфер  $\text{Y}_2\text{O}_3$  диаметром  $\sim 130$  нм. Для сравнения на поверхность сфер  $\text{Y}_2\text{O}_3$  наносили частицы коммерческого

образца Degussa P25. Изучение микроstructures совместно с РСМА полученного композита свидетельствует о присутствии диоксида титана на поверхности субмикронных сфер  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , однако есть и области без него (рис. 7), хотя их несколько меньше по сравнению с композитом анатаз/ $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

ИК спектры  $\eta\text{-TiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  и анатаз/ $\text{Y}_2\text{O}_3$ , полученных в щелочной среде, мало отличаются от ИК спектра  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . В них отсутствуют присущие ИК спектрам образцов с  $\text{TiO}_2$  (как анатазной, так и  $\eta$ -модификации) полос колебаний поверхностных гидроксильных групп (деформационных около  $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$  и валентных около  $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ ).

Таким образом, в пределах чувств-

вительности метода не удастся обнаружить колебаний групп ОН на поверхности нанесенного диоксида титана. Это говорит о

крайне низкой гидроксированности поверхности композитных образцов при данном способе нанесения.

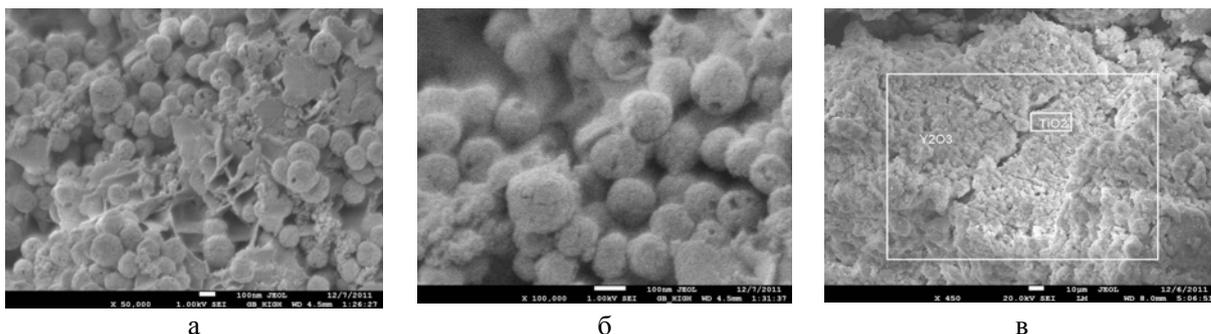


Рис. 5. Фотографии СЭМ композита  $\eta$ -TiO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с разрешением  $\times 50000$  (а),  $\times 100000$  (б),  $\times 450$  (в).

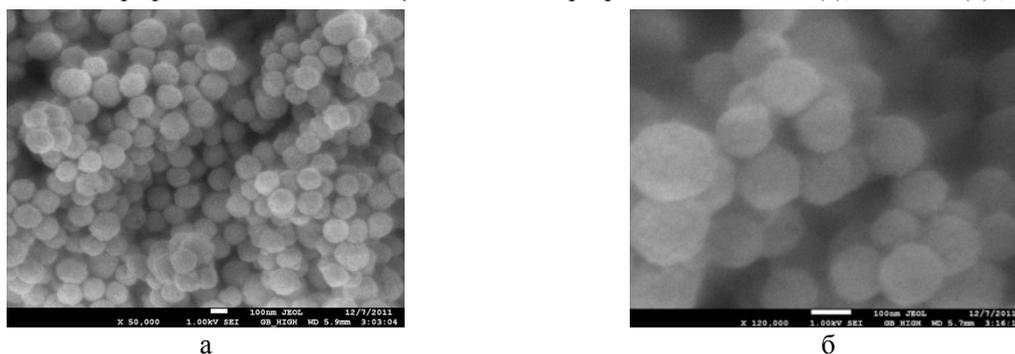


Рис. 6. Фотографии СЭМ композита анатаз/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с разрешением  $\times 50000$  (а),  $\times 120000$  (б).

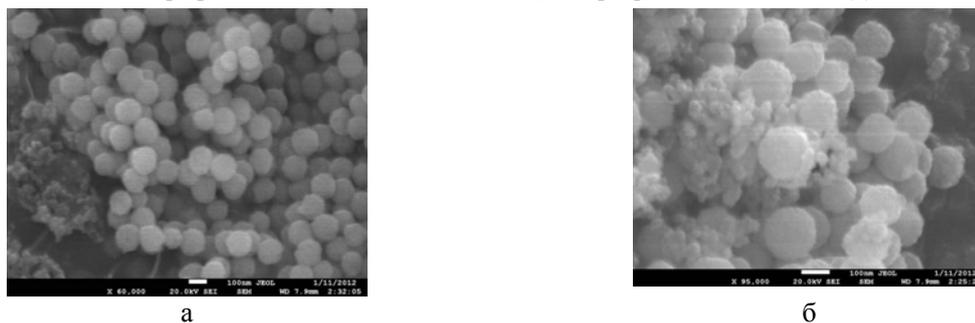


Рис. 7. Фотографии СЭМ композита Degussa P25/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с разрешением  $\times 60\ 000$  (а),  $\times 95\ 000$  (б).

Нанесение гидратированных титансодержащих частиц на субмикронные сферы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из кислотного гидрозоля TiO<sub>2</sub> приводит к получению композита TiO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со значительно более гидроксированной поверхностью, что заметно по наличию в ИК спектре данного образца интенсивных полос поглощения, соответствующих деформационным колебаниям связи М–О–Н (около 1100 см<sup>-1</sup>) и валентным колебаниям связи О–Н (около 3200–3400 см<sup>-1</sup>) (рис. 8).

Таким образом, на состав поверхности получаемых композитов Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> в наибольшей степени влияет кислотность реакционной смеси в ходе нанесения титаноксидных частиц.

### Заключение

Синтезированы субмикронные сферы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, образцы, содержащие наноразмерные модификации со структурой анатаза и новой моди-

фикации  $\eta$ -TiO<sub>2</sub>, и композиты анатаз/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\eta$ -TiO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также Degussa P25/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Микроструктура и субструктура образцов охарактеризованы комплексом методов. Найдено, что равномерность нанесения диоксида титана зависит от размеров агрегатов, характерных для нано-TiO<sub>2</sub>, причем композит анатаз/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более однороден. Нанесение гидратированных титансодержащих частиц на субмикронные сферы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из кислотного гидрозоля TiO<sub>2</sub> приводит к получению композитов TiO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со значительно более гидроксированной поверхностью по сравнению с композитами, полученными путем совместного диспергирования порошков Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub> в слабощелочной водной среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №10-03-00160).

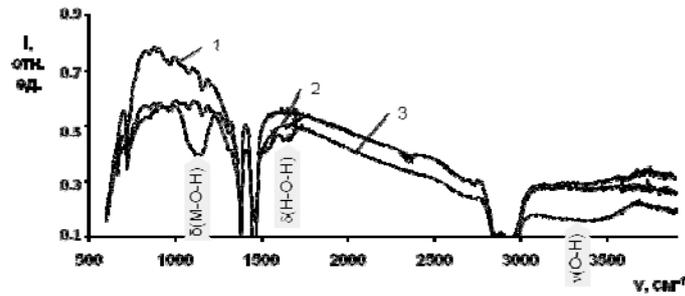


Рис. 8. ИК-спектры образцов: 1 – чистый  $Y_2O_3$ ; 2 – микросферы  $Y_2O_3$ , модифицированные наночастицами  $\eta$ - $TiO_2$  в щелочной среде; 3 – микросферы  $Y_2O_3$ , модифицированные титаноксидными наночастицами путём диспергирования оксида иттрия в кислотном гидрозоле, полученном 180-секундным гидролизом сульфата титанила.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Dadachov M. «Novel titanium dioxide, process of making and method of using same» United States Patent Application Publication (August 3, 2006), US 2006/0171877.
2. Bagayev S.N., Osipov V.V., Ivanov M.G., Solomonov V.I., Platonov V.V., Orlov A.N., Rasuleva A.V., Vatnik S.M. Fabrication and characteristics of neodymium-activated yttrium oxide optical ceramics // *Optical Materials*. 2009. V. 31. P. 740–743.
3. Jin L., Zhou G., Shimai S.  $ZrO_2$ -doped  $Y_2O_3$  transparent ceramics via slip casting and vacuum sintering // *J. Eur. Ceramic Soc.* 2010. V. 30. P. 2139–2143.
4. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б.Г. Линсена. – М.: Мир, 1973. 648 с.
5. Cress C.D., Redino C.S., Landi B.J., Raffaele R.P. Alpha-particle-induced luminescence of rare-earth-doped  $Y_2O_3$  nanophosphors // *J. Solid State Chem.* 2008. V. 181. P. 2041–2045.
6. Sohn S., Kwon Y., Kim Y., Kim D. Synthesis and characterization of near-monodisperse yttria particles by homogeneous precipitation method // *Powder Technology*. 2004. V. 142. P. 136–153.
7. Hashimoto K., Irie H., Fujishima A.  $TiO_2$  photocatalysis: A historical overview and future prospects // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2005. V. 44. P. 8269–8285.
8. Imahori H. Electrophoretic deposition of donor–acceptor nanostructures on electrodes for molecular photovoltaics // *J. Mater. Chem.* 2007. V. 17. P. 31–41.
9. Grätzel M. Dye-sensitized solar cells // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2003. V. 4. P. 145–153.
10. Кузьмичева Г.М., Савинкина Е.В., Оболенская Л.Н., Белогорохова Л.И., Маврин Б.Н., Чернобровкин М.Г., Белогорохов А.И. Получение, характеристика и свойства наноразмерных модификаций диоксида титана со структурами анатаза и  $\eta$ - $TiO_2$  // *Кристаллография*. 2010. Т. 55. С. 913–918.
11. Кузьмичева Г.М., Савинкина Е.В., Белогорохова Л.И., Маврин Б.Н., Флид В.Р., Яковенко А.Г., Белогорохов А.И. Получение и изучения наноразмерной модификации  $\eta$ - $TiO_2$  // *Журн. физ. химии*. 2010. Т. 85. С. 1138–1141.
12. Савинкина Е.В., Кузьмичева Г.М., Табачкова Н.Ю., Оболенская Л.Н., Демина П.А., Яковенко А.Г. Наноразмерные модификации диоксида титана со структурами анатаза и  $\eta$ - $TiO_2$ : синтез и морфология // *Неорган. материалы*. 2011. Т. 47. С. 489–494.
13. Кузьмичева Г.М., Савинкина Е.В., Чернобровкин М.Г., Титов Д.Н., Демина П.А., Оболенская Л.Н., Брук Л.Г., Яковенко А.Г. Наноразмерные модификации диоксида титана со структурами анатаза и  $\eta$ - $TiO_2$ : состав, микроструктура, свойства // *Неорган. материалы*. 2011. Т. 47. С. 838–844.
14. Савинкина Е.В., Кузьмичева Г.М., Оболенская Л.Н., Доморощина Е.Н. Способ получения наноразмерной  $\eta$ -модификации диоксида титана. Заявка на патент РФ № 2011102265. Приоритет 21.01.2011.
15. Кузьмичева Г.М., Натыкан А.А., Савинкина Е.В., Оболенская Л.Н., Доморощина Е.Н., Яковенко А.Г. Новый адсорбент на основе наноразмерного диоксида титана со структурой анатаза для извлечения ионов висмута из водных сред. Заявка на патент РФ № 2011111176. Приоритет 25.03.2011.
16. Pazura Yu.I., Baumer V.N., Deyneka T.G., Vovk O.M., Yavetskiy R.P. Synthesis of  $Y_2O_3$  and  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  monodisperse crystalline nanospheres by homogenous precipitation // *Functional Materials*. 2010. V. 17. P. 107–113.
17. Scherrer P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen // *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*. 1918. V. 26. P. 98–100.
18. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1978. 384 с.
19. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. IUPAC Recommendations 1984. Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. P. 603–619.
20. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: пер. с англ. – М.: Мир, 1984. 306 с.

## ТЕПЛОМЫ УДАРА ВЯЗКОУПРУГИХ ТЕЛ

Э.М. Карташов, заведующий кафедрой

кафедра Высшей и прикладной математики МИТХТ им. М.В.Ломоносова

e-mail: kartashov@mitht.ru

**Р**ассмотрена теория теплового удара для вязкоупругих тел. Сформулированы определяющие соотношения в рамках квазистатической задачи термоупругости. Описана термическая реакция на тепловой удар бесконечной области, ограниченной изнутри сферической поверхностью.

The theory of heat stroke was considered for viscoelastic bodies. Constitutive equations were formulated in the context of the of quasi-static thermoviscoelasticity problem.

**Ключевые слова:** термоупругость, вязкоупругие тела, тепловой удар.

**Key words:** thermoelasticity, viscoelastic body, heat shock.

## Введение

Проблема термического удара – одна из центральных в термомеханике. Её исследования на основе моделей динамической термоупругости получили широкое развитие: изучены физические закономерности термонапряжённого состояния в изотропных и анизотропных упругих телах на основе классических феноменологий Фурье и Максвелла-Каттанео-Лыкова о конечной скорости распространения теплоты в твёрдых телах; развита обобщённая теория сопряжения термомеханических полей с полями различной физической природы (электрических, магнитных); сформулированы определяющие соотношения линеаризованной теории с учётом тепловой памяти. Систематизация результатов, накопленных в этой области термомеханики, дана в обзорах автора [1, 2] и монографии [3].

Проведённые исследования указанной проблемы выполнены, в основном, для большинства технически важных материалов, подчиняющихся закону Гука. В соответствующих математических моделях в терминах динамических, квазистатических или статических задач термоупругости материал считается однородным и изотропным, термомеханические коэффициенты являются постоянными величинами, не зависящими от температуры, и рассматриваемые разности температур не слишком велики, то есть температура не превышает некоторого предельного значения, зависящего от материала, и напряжения не достигают границы текучести. Считается [4], что при относительно низком уровне температур и напряжений поведение широкого класса материалов находится в хорошем соответствии с теорией термоупругости. Остановимся на определяющих соотношениях этой теории.

Пусть  $D$  – конечная или частично ограниченная выпуклая область пространства  $M(x, y, z)$ , находящаяся в условиях термонапряжённого состояния,  $S$  – кусочно-гладкая поверхность, ограничивающая область  $D$ ,  $\vec{n} = (n_1, n_2, n_3)$  –

внешняя нормаль к  $S$ ,  $T(M, t)$  – распределение температуры в области  $D$  при  $t > 0$ ,  $T_0$  – начальная температура, при которой область находится в недеформированном и ненапряжённом состоянии. Пусть  $\sigma_{ij}(M, t)$ ,  $\varepsilon_{ij}(M, t)$ ,  $U_i(M, t)$  ( $i, j = x, y, z$ ) – соответственно, компоненты тензоров напряжения, деформации и вектора перемещения, удовлетворяющие основным уравнениям (несвязанной) термоупругости:

уравнения движения

$$\sum_j \frac{\partial \sigma_{ji}(M, t)}{\partial j} = \rho \frac{\partial^2 U_i(M, t)}{\partial t^2}, \quad (1)$$

$$M \in D, \quad t > 0,$$

где  $\rho$  – масса единицы объёма ( $i, j = x, y, z$ );

геометрическим уравнениям

$$\varepsilon_{ij}(M, t) = \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial U_i(M, t)}{\partial j} + \frac{\partial U_j(M, t)}{\partial i} \right], \quad (2)$$

физическим уравнениям (уравнениям закона Гука)

$$\sigma_{ij}(M, t) = 2G \left[ \varepsilon_{ij}(M, t) + \frac{\nu}{1-2\nu} e(M, t) \delta_{ij} - \frac{1+\nu}{1-2\nu} \alpha_T (T(M, t) - T_0) \delta_{ij} \right] \quad (3)$$

где  $G$  – модуль сдвига, при этом  $2G(1+\nu) = E$ ,  $E$  – модуль Юнга,  $\nu$  – коэффициент Пуассона,  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера,  $\alpha_T$  – коэффициент линейного теплового расширения,  $e(M, t) = \text{div}[\vec{U}(M, t)] = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$  – объёмная деформация, связанная с суммой нормальных напряжений  $\sigma(M, t) = \sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}$

$$\text{соотношением} \quad e(M, t) = \frac{1-2\nu}{2G(1+\nu)} \sigma(M, t) + 3\alpha_T [T(M, t) - T_0]. \quad (4)$$

К соотношениям (3)–(4) следует также присоединить граничные условия  $\sum_j \sigma_{ji}(M, t) n_j = f_i(M, t)$ ,  $M \in S$ ,  $t > 0$  на той части поверхности, где заданы напряжения и

$U_i(M, t) = \varphi_i(M, t)$ ,  $M \in S$ ,  $t > 0$  на той части поверхности, где заданы перемещения; для частично ограниченной области следует добавить условие ограниченности в  $\bar{D}$  при  $t \geq 0$  всех функций, входящих в (1)–(3).

При повышенных температурах и более высоком уровне напряжений понятие об упругом теле становится недостаточным: почти у всех материалов обнаруживается более или менее отчетливо выраженное явление вязкого течения. В этом случае поведение реального тела принято называть вязкоупругим, так как тело одновременно проявляет упругие и вязкие свойства. Чтобы математически описать неупругое поведение тела при заданных условиях нагрева и напряжения, необходимо соответствующим образом обобщить соотношения между напряжениями и деформациями (3)–(4). Эти обобщения ведутся по разным направлениям [4], хотя четко разграничить их не всегда возможно. Наиболее общие подходы к проблеме основываются на представлениях и методах физики твёрдого тела. Чтобы получить сведения о механических характеристиках материала, рассматривается его микроструктура (кристаллическая, поликристаллическая, аморфная). Другой подход состоит в том, что отвлекаясь от особенностей микроструктуры материала, рассматривать тело как сплошное и искать форму соотношений между напряжениями и деформациями, исходя из общих принципов механики и термодинамики сплошных сред. Наконец, наиболее формальный способ анализа заключается в том, что выбираются некоторые простые формы соотношений между напряжениями и деформациями, описывающие различные типы неупругих явлений, как ползучесть, релаксация напряжений, пластическое течение, упрочнение. Реологические модели, которые учитывают одновременно протекающие процессы упругого деформирования и вязкого течения, благодаря достаточной простоте принятых соотношений между напряжениями и деформациями, дают возможность математически проанализировать, как будут вести себя реальные тела в различных условиях нагружения. В этом отношении учёт реологических эффектов имеет большое значение при проектировании элементов конструкций, подвергающихся воздействию высоких температур.

### Зависимости между напряжениями и деформациями

Так как соотношения между напряжениями и деформациями для вязкоупругих материалов содержат время, то соответствующие математические модели будут нестационарными и, следовательно, динамическими. Однако такие

задачи, за очень немногими исключениями, можно рассматривать как квазистатические, учитывая микросекундные времена действия инерционных эффектов [1–6] и, таким образом, в (1) можно пренебречь влиянием ускорений (уравнения движения заменяются на уравнения равновесия при  $\rho = 0$ ).

Для формулировки реологических законов, связывающих напряжения и деформации, введём девиатор напряжений  $S_{ij}(M, t)$  и девиатор деформаций  $e_{ij}(M, t)$  соотношениями

$$S_{ij} = \sigma_{ij} - \sigma \delta_{ij}, \quad e_{ij} = \varepsilon_{ij} - \varepsilon \delta_{ij}, \quad (5)$$

где  $\sigma$  и  $\varepsilon$  – среднее нормальное напряжение и среднее удлинение

$$\sigma(M, t) = \frac{1}{3} \sum_i \sigma_{ii}(M, t), \quad (6)$$

$$\varepsilon(M, t) = \frac{1}{3} \sum_i \varepsilon_{ii}(M, t).$$

При помощи этих девиаторов соотношения (3)–(4) можно записать в виде:

$$S_{ij} = 2G e_{ij}, \quad (7)$$

$$\varepsilon = \frac{1 - 2\nu}{2G(1 + \nu)} \sigma + \alpha_T (T - T_0). \quad (8)$$

Эти равенства описывают поведение линейно упругой среды. Если к соотношениям закона Гука добавить слагаемое, выражающее ньютонов закон вязкости (последовательное или параллельное соединение пружины и вязкого сопротивления [6]), то полученные зависимости между напряжениями и деформациями будут приводить к среде Максвелла

$$\frac{\partial S_{ij}}{\partial t} + \frac{S_{ij}}{\mathcal{G}} = 2G \frac{\partial e_{ij}}{\partial t} \quad (9)$$

и к среде Кельвина (или Фойхта)

$$S_{ij} = 2G \left( e_{ij} + \mathcal{G} \frac{\partial e_{ij}}{\partial t} \right). \quad (10)$$

При этом соотношение (8) остаётся без изменения. Последнее означает, что при гидростатическом сжатии или растяжении тело ведёт себя как вполне упругое. Постоянная  $\mathcal{G} = \eta/G$  носит название время релаксации в (9) и время запаздывания в (10),  $\eta$  – вязкость материала. При тепловом ударе (мгновенное нагревание или охлаждение граничной поверхности) напряжения скачкообразно изменяются на величину [3]  $\Delta = |E \alpha_T (T_c - T_0)|$ , где  $T_c = T(M, t)$ ,

$M \in S$ ,  $t > 0$ . В упругой среде эти напряжения остаются неизменными, а в среде Максвелла начинается вязкое течение, вследствие которого напряжение непрерывно убывает, асимптотически приближаясь к нулевому значению. В среде Кельвина, напротив, скачок напряжения превышает соответствующее упругое значение, к которому это напряжение впоследствии асимптотически приближается (рис. 1). Разу-

меется, поведение материалов на практике сложнее случаев (9)–(10), однако, если основываться на применении простейших моделей, то для металлов при высоких температурах и для полимеров, сочетающих

процессы упругого деформирования и вязкого течения, можно использовать схему Максвелла, а для материалов с внутренним трением при изучении затухающих колебаний – схему Кельвина.

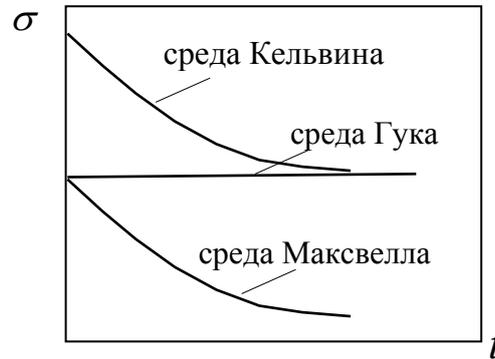


Рис. 1. Особенности поведения упругой и вязкоупругой среды при тепловом ударе.

Для упрощения дальнейших рассуждений введём следующие обозначения:

$$\left. \begin{aligned} \tau &= \frac{at}{R^2}; \quad \mathcal{G}^* = \frac{a\mathcal{G}}{R^2}; \quad S_{ij}^* = \frac{S_{ij}}{\alpha_T(T_c - T_0)}; \quad \sigma_{ij}^* = \frac{\sigma_{ij}}{\alpha_T(T_c - T_0)}; \quad \varepsilon_{ij}^* = \frac{\varepsilon_{ij}}{\alpha_T(T_c - T_0)} \\ \sigma^* &= \frac{\sigma}{\alpha_T(T_c - T_0)}; \quad \varepsilon^* = \frac{\varepsilon}{\alpha_T(T_c - T_0)}; \quad W = \frac{T - T_0}{T_c - T_0}, \quad U_i = \frac{U_i}{R\alpha_T(T_c - T_0)}, \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

где  $a$  – температуропроводность материала,  $R$  – масштабная единица. Соотношения (7)–(10) записываются в виде:

$$S_{ij}^* = 2Ge_{ij}^*, \quad \frac{1-2\nu}{2G(1+\nu)}\sigma^* = \varepsilon^* - W, \quad (12)$$

$$\frac{\partial S_{ij}^*}{\partial \tau} + \frac{S_{ij}^*}{\mathcal{G}^*} = 2G \frac{\partial e_{ij}^*}{\partial \tau}, \quad S_{ij}^* = 2G \left( e_{ij}^* + \mathcal{G}^* \frac{\partial e_{ij}^*}{\partial \tau} \right). \quad (13)$$

Наиболее общие линейные зависимости между напряжениями и деформациями для вязкоупругих (механически и термически изотропных) тел могут быть представлены в следующей форме:

$$\left. \begin{aligned} P_1(D)S_{ij}^* &= Q_1(D)e_{ij}^*, \\ P_2(D)\sigma^* &= Q_2(D)(\varepsilon^* - W^*) \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

где  $P_i(D)$ ,  $Q_i(D)$  ( $i=1,2$ ) – полиномы относительно оператора  $D = \partial/\partial \tau$

$$\left. \begin{aligned} P_1(D) &= \sum_{n=0}^p p_n \frac{\partial^n}{\partial \tau^n}, \quad Q_1(D) = \sum_{n=0}^q q_n \frac{\partial^n}{\partial \tau^n}, \\ P_2(D) &= \sum_{n=0}^f f_n \frac{\partial^n}{\partial \tau^n}, \quad Q_2(D) = \sum_{n=0}^h h_n \frac{\partial^n}{\partial \tau^n}. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Коэффициенты  $p_n$ ,  $q_n$ ,  $f_n$ ,  $h_n$  – постоянные материала (в наиболее общем случае они могут быть функциями координат и времени). Так для среды Максвелла (12)

$$\left. \begin{aligned} P_1(D) &= 1/\mathcal{G}^* + \partial/\partial \tau, \quad Q_1(D) = 2G\partial/\partial \tau, \\ P_2(D) &= \frac{1-2\nu}{2G(1+\nu)}, \quad Q_2(D) = 1. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Для среды Кельвина

$$\left. \begin{aligned} P_1(D) &= 1, \quad Q_1(D) = 2G(1 + \mathcal{G}^* \partial / \partial \tau) \\ P_2(D) &= \frac{1 - 2\nu}{2G(1 + \nu)}, \quad Q_2(D) = 1. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

**Упруго-вязкоупругая аналогия**

Алфрей и Ли показали, что анализ поведения вязкоупругих тел может быть сведён к рассмотрению некоторых эквивалентных упругих задач. Хилтон и Штернберг (ссылки в [6]) обобщили аналогию Алфрея – Ли на случай температурных напряжений и показали, что каждая решённая квазистатическая задача термоупругости сразу же даёт соответствующее вязкоупругое решение. В предлагаемой ниже теории все коэффициенты полиномов (14) принимаются постоянными, напряжение и температура в начальный момент равны нулю, как и их производные по времени до достаточно высокого порядка. В пространстве изображений по Лапласу  $\bar{\sigma}_{ij}^*(M, s) = \int_0^\infty \sigma_{ij}^*(M, \tau) \exp(-s\tau) d\tau$  (напряжения  $\sigma_{ij}^*$  и других функций) основные соотношения (1)

(при  $\rho = 0$ ), (2) (с учётом (11) – (12)) записываются в виде:

$$\left. \begin{aligned} \Sigma \frac{\partial \bar{\sigma}_{ij}^*}{\partial j} &= 0, \quad \bar{\varepsilon}_{ij} = (1/2)(U_{i,j}^* + U_{j,i}^*) \\ \bar{S}_{ij} &= \frac{\bar{Q}_1(s)}{P_1(s)} \bar{e}_{ij}, \quad \bar{\sigma}^* = \frac{\bar{Q}_2(s)}{P_2(s)} (\bar{\varepsilon}^* - \bar{W}). \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

$$\Sigma_j \bar{\sigma}_{ij} n_j = \bar{f}_i, \quad \bar{U}_i(M, s) = \bar{\varphi}_i(M, s), \quad M \in S. \quad (19)$$

Уравнения (18)–(19) совпадают с уравнениями линейно упругого тела той же формы, если считать, что модуль сдвига и коэффициент Пуассона в изображении по Лапласу принимает значения

$$\left. \begin{aligned} \bar{G}(s) &= \frac{1}{2} \frac{\bar{Q}_1(s)}{P_1(s)}, \quad \bar{\nu}(s) = \frac{\bar{K}(s) - 2\bar{G}(s)}{2(\bar{K}(s) + \bar{G}(s))}, \\ \bar{K}(s) &= \frac{\bar{Q}_2(s)}{P_2(s)}. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Таким образом, исходная задача о температурных напряжениях вязкоупругого тела оказалась сведённой к эквивалентной задаче термоупругости. Решив эту задачу в пространстве изображений и заменив величины  $G$  и  $\nu$  на их изображения (20), после выполнения обратного преобразования найдем решение задачи для термовязкоупругого тела. Для этого необходимо предварительно вычислить все величины в (20). Согласно (16) (17) находим:

для среды Максвелла

$$\left. \begin{aligned} \bar{P}_1(s) &= 1/\mathcal{G}^* + s, \quad \bar{Q}_1(s) = 2Gs, \\ \bar{P}_2(s) &= \frac{1 - 2\nu}{2G(1 + \nu)}, \quad \bar{Q}_2(s) = 1; \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

для среды Кельвина

$$\left. \begin{aligned} \bar{P}_1(s) &= 1, \quad \bar{Q}_1(s) = 2G(1 + \mathcal{G}^* s), \\ \bar{P}_2(s) &= \frac{1 - 2\nu}{2G(1 + \nu)}, \quad \bar{Q}_2(s) = 1; \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Теперь из (20) находим:

для среды Максвелла

$$\left. \begin{aligned} \bar{\nu}(s) &= \frac{1 + \nu + 3\nu \mathcal{G}^* s}{2(1 + \nu) + 3\mathcal{G}^* s} = \nu \frac{s + 1/\mathcal{G}_2^*}{s + 2\nu/\mathcal{G}_2^*}, \\ \bar{G}(s) &= G \frac{s}{s + 1/\mathcal{G}^*}, \quad \frac{1 + \bar{\nu}(s)}{1 - \bar{\nu}(s)} = \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \cdot \frac{s + 1/\mathcal{G}^*}{s + 1/\mathcal{G}_1^*}, \\ \mathcal{G}_1^* &= \frac{3(1 - \nu)}{1 + \nu} \mathcal{G}^*, \quad \mathcal{G}_2^* = \frac{3\nu}{1 + \nu} \mathcal{G}^*; \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

для среды Кельвина

$$\left. \begin{aligned} \bar{\nu}(s) &= \frac{3\nu - (1-2\nu)\mathcal{G}^* s}{3 + (1-2\nu)\mathcal{G}^* s}, \quad \bar{G}(s) = G(1 + \mathcal{G}^* s), \\ \frac{1 + \bar{\nu}(s)}{1 - \bar{\nu}(s)} &= \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \cdot \frac{1}{1 + s\mathcal{G}_1^*}, \quad \mathcal{G}_1^* = \frac{2(1-2\nu)}{3(1-\nu)} \mathcal{G}^*. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

### Термическая реакция вязкоупругого пространства, ограниченного изнутри сферической поверхностью

Рассмотрим бесконечную среду с начальной температурой  $T_0$ , содержащую сферическую полость радиуса  $R$ . Тепловой удар создается тем, что в момент  $t = 0$  поверхность этой полости мгновенно принимает температуру  $T_c$  и далее поддерживается при этой температуре. В сферической системе координат  $(r, \varphi, \theta)$  в условиях центральной симметрии температурная функция  $T = T(r, t)$ , напряжения  $\sigma_{ij} = \sigma_{ij}(r, t)$ , деформация  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}(r, t)$  ( $i, j = r, \varphi, \theta$ ). При этом  $\sigma_{ij} = 0$ ,  $\varepsilon_{ij} = 0$  для  $i \neq j$ , перемещения  $U_\varphi = U_\theta = 0$ ,  $U_r = U_r(r, t)$ . В случае нагрева сферической поверхности  $T_0 < T_c$ ,  $T_0 < T(r, t) < T_c$ ; в случае охлаждения  $T_c < T_0$ ,  $T_c < T(r, t) < T_0$ . Требуется описать термическую реакцию рассматриваемой области в вязкоупругом состоянии, предполагая сферическую поверхность свободной от напряжений. Задачу запишем в перемещениях [3] в координатах  $(\rho, \tau)$ , где

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{r}{R}; \quad \tau = \frac{at}{R^2}; \quad W(\rho, \tau) = \frac{T(r, t) - T_0}{T_c - T_0} = \frac{T_0 - T(r, t)}{T_0 - T_c}; \\ U_\rho(\rho, \tau) &= \frac{U_r(r, t)}{R\alpha_T(T_c - T_0)}; \quad \sigma_{\rho\rho}(\rho, \tau) = \frac{\sigma_{rr}(r, t)}{\alpha_T(T_c - T_0)}; \\ \sigma_{\varphi\varphi}(\rho, \tau) &= \sigma_{\theta\theta}(\rho, \tau) = \frac{\sigma_{\varphi\varphi}(r, t)}{\alpha_T(T_c - T_0)} = \frac{\sigma_{\theta\theta}(r, t)}{\alpha_T(T_c - T_0)}. \end{aligned}$$

Имеем:

$$\frac{\partial^2 U_\rho}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial U_\rho}{\partial \rho} - \frac{2U_\rho}{\rho^2} = \frac{1+\nu}{1-\nu} \alpha_T \frac{\partial W}{\partial \tau}, \quad \rho > 1, \quad \tau > 0 \quad (25)$$

$$U_\rho \Big|_{\tau=0} = \frac{\partial U_\rho}{\partial \tau} \Big|_{\tau=0} = 0, \quad \rho \geq 1, \quad (26)$$

$$\left( \frac{\partial U_\rho}{\partial \rho} + \frac{2\nu}{1-\nu} \cdot U_\rho \right)_{\rho=1} = \frac{1+\nu}{1-\nu} W \Big|_{\rho=1}, \quad \tau > 0, \quad (27)$$

$$|U_\rho(\rho, \tau)| < \infty, \quad \rho \geq 1, \quad \tau \geq 0; \quad (28)$$

$$\frac{\partial W}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 W}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial W}{\partial \rho}, \quad \rho > 1, \quad \tau > 0, \quad (29)$$

$$W \Big|_{\tau=0} = 0, \quad \rho \geq 1, \quad (30)$$

$$W \Big|_{\rho=1} = 1, \quad \tau > 0, \quad (31)$$

$$|W(\rho, \tau)| < +\infty, \quad \rho \geq 1, \quad \tau \geq 0. \quad (32)$$

При этом:

$$\begin{aligned} \sigma_{\rho\rho}(\rho, \tau) &= \\ &= \frac{2G}{1-2\nu} \left[ (1-\nu) \frac{\partial U_\rho}{\partial \rho} + 2\nu \frac{U_\rho}{\rho} - (1+\nu)W \right] \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{\varphi\varphi}(\rho, \tau) &= \sigma_{\theta\theta}(\rho, \tau) = \\ &= \frac{2G}{1-2\nu} \left[ \frac{U_\rho}{\rho} + \nu \frac{\partial U_\rho}{\partial \rho} - (1+\nu)W \right]. \end{aligned} \quad (34)$$

Опуская длительные выкладки, запишем операционное решение задачи (25) – (34) в пространстве изображений по Лапласу  $\int_0^{\infty} \dots \exp(-s\tau) d\tau$ .

Находим последовательно:

$$\bar{W}(\rho, s) = \frac{1}{\rho} \frac{1}{s} \exp[-(\rho-1)\sqrt{s}]; \quad (35)$$

$$\bar{U}_{\rho}(\rho, s) = \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} \frac{1}{\rho^2} \bar{F}(\rho, s); \quad (36)$$

$$\bar{\sigma}_{\rho\rho}(\rho, s) = -4G \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} \frac{1}{\rho^3} \bar{F}(\rho, s); \quad (37)$$

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_{\varphi\varphi}(\rho, s) &= \bar{\sigma}_{\theta\theta}(\rho, s) = \\ &= 2G \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} \left[ \frac{1}{\rho^3} \bar{F}(\rho, s) - \bar{W}(\rho, s) \right], \end{aligned} \quad (38)$$

где

$$\bar{F}(\rho, s) = \int_1^{\rho} x^2 \bar{W}(x, s) dx. \quad (39)$$

Переходя в пространство оригиналов, запишем решение термоупругой задачи:

$$\left. \begin{aligned} W(\rho, \tau) &= \frac{1}{\rho} \Phi^* \left( \frac{\rho-1}{2\sqrt{\tau}} \right); \quad U_{\rho}(\rho, \tau) = \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} \frac{1}{\rho^2} F(\rho, \tau); \\ \sigma_{\rho\rho}(\rho, \tau) &= -\frac{4G(1+\nu)}{(1-\nu)} \frac{1}{\rho^3} F(\rho, \tau); \quad \sigma_{\varphi\varphi}(\rho, \tau) = \sigma_{\theta\theta}(\rho, \tau) = \\ &= \frac{2G(1+\nu)}{(1-\nu)} \left[ \frac{1}{\rho^3} F(\rho, \tau) - W(\rho, \tau) \right], \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

где

$$\begin{aligned} F(\rho, \tau) &= \int_1^{\rho} x^2 \bar{W}(x, \tau) dx = \\ &= \frac{1}{2} (\rho^2 - 2\tau - 1) \Phi^* \left( \frac{\rho-1}{2\sqrt{\tau}} \right) - \\ &- (\rho+1) \sqrt{\tau/\pi} \exp \left[ -\frac{(\rho-1)^2}{4\tau} \right] + \\ &= \tau + 2\sqrt{\tau/\pi}. \end{aligned} \quad (41)$$

Здесь  $\Phi^*(z) = 1 - \Phi(z)$ ,  $\Phi(z) = \left( 2/\sqrt{\pi} \right) \int_0^z \exp(-y^2) dy$  – функция Лапласа.

Рассматривая зависимость решения от времени  $\tau$  (при фиксированном  $\rho$ ) замечаем, что при режиме нагревания ( $T_c - T_0 > 0$ )  $W$ ,  $U_{\rho}$  и  $(-\sigma_{\rho\rho})$  являются монотонно возрастающими функциями  $\tau$ ;  $\sigma_{\varphi\varphi}$  возрастает, достигает положительного максимума и далее стремится к отрицательному стационарному значению  $\sigma_{\varphi\varphi}(1-\nu) = -(\rho^2 + 1)/(2\rho^3)$  при  $\tau \rightarrow \infty$ . На поверхности сферы  $\rho = 1$  имеем:  $\sigma_{\varphi\varphi}(1-\nu) = \sigma_{\theta\theta}(1-\nu) = -1$  при нагревании и  $\sigma_{\varphi\varphi}(1-\nu) = \sigma_{\theta\theta}(1-\nu) = +1$  при охлаждении ( $T_c - T_0 < 0$ ), причём эти значения окружных напряжений имеют место не только при  $\tau \rightarrow \infty$ , но и в продолжение всего процесса нагрева или охлаждения (при  $\tau \geq 0$ ).

Переходя к вязкоупругой области, необходимо в изображениях (36)–(38) заменить  $\nu$  и  $G$  на их изображения  $\bar{\nu}(s)$  и  $\bar{G}(s)$ , то есть записать:

$$\bar{U}_{\rho}(\rho, s) = \frac{1+\bar{\nu}(s)}{1-\bar{\nu}(s)} \frac{1}{\rho^2} \bar{F}(\rho, s); \quad (42)$$

$$\bar{\sigma}_{\rho\rho}(\rho, s) = -4 \frac{1 + \bar{\nu}(s)}{1 - \bar{\nu}(s)} \bar{G}(s) \frac{1}{\rho^3} \bar{F}(\rho, s); \quad (43)$$

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_{\varphi\varphi}(\rho, s) &= \bar{\sigma}_{\theta\theta}(\rho, s) = \\ &= 2 \frac{1 + \bar{\nu}(s)}{1 - \bar{\nu}(s)} \bar{G}(s) \left[ \frac{1}{\rho^3} \bar{F}(\rho, s) - \bar{W}(\rho, s) \right]. \end{aligned} \quad (44)$$

Далее в (42)–(44) с помощью соотношений (23)–(24) переходим к оригиналам по формулам операционного исчисления. Опуская длительные выкладки, окончательно находим:

среда Максвелла

$$U_{\rho}(\rho, \tau) = \frac{1}{\rho^2} \left[ 3F(\rho, \tau) - \frac{2(1-2\nu)}{(1-\nu)} \psi_1(\rho, \tau) \right] \quad (45)$$

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_{\rho\rho}(\rho, \tau)(1-\nu)}{-4G(1+\nu)} &= \frac{1}{\rho^3} \psi_1(\rho, \tau), \quad \tilde{\sigma}_{\varphi\varphi}(\rho, \tau) = \\ &= \tilde{\sigma}_{\theta\theta}(\rho, \tau) = \frac{\sigma_{\varphi\varphi}(\rho, \tau)(1-\nu)}{2G(1+\nu)} = \\ &= \frac{\sigma_{\theta\theta}(\rho, \tau)(1-\nu)}{2G(1+\nu)} = \frac{1}{\rho^3} \psi_1(\rho, \tau) - \psi_2(\rho, \tau); \end{aligned} \quad (46)$$

среда Кельвина

$$\left. \begin{aligned} \frac{U_{\rho}(\rho, \tau)(1-\nu)}{(1+\nu)} &= \frac{1}{\rho^2} [F(\rho, \tau) - \psi_1(\rho, \tau)], \\ \frac{\sigma_{\rho\rho}(\rho, \tau)(1-\nu)}{-4G(1+\nu)} &= \frac{1}{\rho^3} \left[ F(\rho, \tau) + \frac{1+\nu}{2(1-2\nu)} \psi_1(\rho, \tau) \right], \\ \tilde{\sigma}_{\varphi\varphi}(\rho, \tau) = \tilde{\sigma}_{\theta\theta}(\rho, \tau) &= \frac{\sigma_{\varphi\varphi}(\rho, \tau)(1-\nu)}{2G(1+\nu)} = \frac{\sigma_{\theta\theta}(\rho, \tau)(1-\nu)}{2G(1+\nu)} = \\ &= \frac{1}{\rho^3} F(\rho, \tau) - W(\rho, \tau) + \frac{1+\nu}{2(1-2\nu)} \left[ \frac{1}{\rho^3} \psi_1(\rho, \tau) - \psi_2(\rho, \tau) \right], \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

где  $F(\rho, \tau)$  – функция (41),

$$\begin{aligned} \psi_1(\rho, \tau) &= \int_0^{\tau} \exp[-(\tau - \tau')/\mathcal{G}_1^*] \frac{\partial F(\rho, \tau')}{\partial \tau'} d\tau' = \frac{1}{\rho^3} \left\{ \omega [1 - \exp(-\omega\tau)] + \right. \\ &+ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\tau} \frac{1}{\sqrt{\tau'}} \exp[-(\tau - \tau')\omega] d\tau' - \int_0^{\tau} \exp[-(\tau - \tau')\omega] \Phi^* \left( \frac{\rho - 1}{2\sqrt{\tau'}} \right) d\tau' - \\ &\left. - \frac{\rho}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\tau} \frac{1}{\sqrt{\tau'}} \exp\left[-\frac{(\rho - 1)^2}{4\tau'} - (\tau - \tau')\omega\right] d\tau' \right\}; \end{aligned} \quad (48)$$

$$\begin{aligned} \psi_2(\rho, \tau) &= \int_0^{\tau} \exp[-(\tau - \tau')/\mathcal{G}_1^*] \frac{\partial W(\rho, \tau')}{\partial \tau'} d\tau' = \\ &= \frac{(\rho - 1)}{2\rho\sqrt{\pi}} \int_0^{\tau} \frac{1}{(\tau - \tau')^{3/2}} \exp\left[-\frac{(\rho - 1)^2}{4(\tau - \tau')} - \omega\tau'\right] d\tau'. \end{aligned} \quad (49)$$

В (48) – (49)  $\omega$  – безразмерная постоянная

$$\omega = 1/\mathcal{G}_1^* = \begin{cases} \frac{(1+\nu) R^2}{3(1-\nu) a \mathcal{G}} & \text{для среды Максвелла,} \\ \frac{3(1-\nu) R^2}{2(1-2\nu) a \mathcal{G}} & \text{для среды Кельвина.} \end{cases} \quad (50)$$

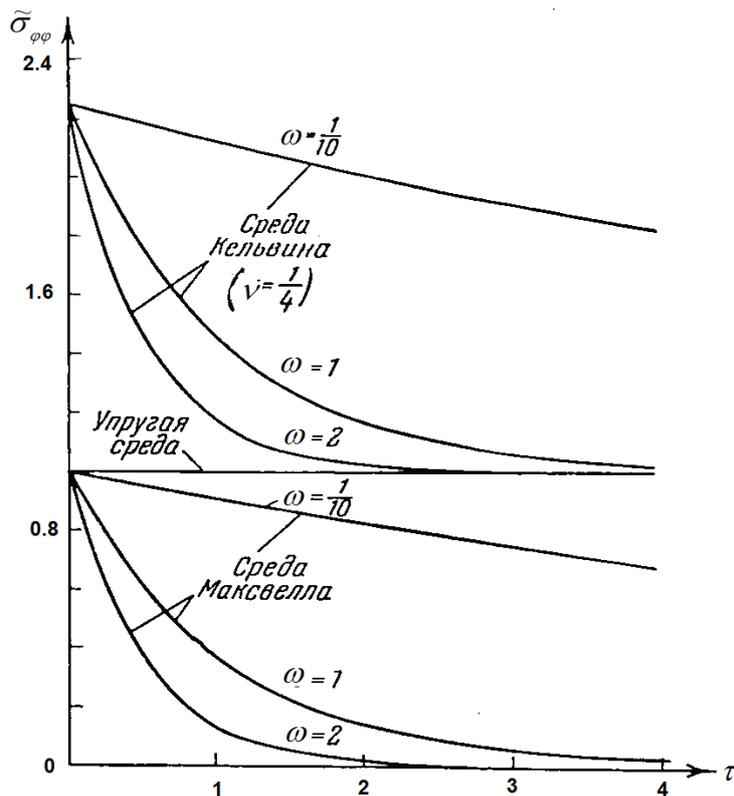


Рис. 2. Поведение окружного напряжения на поверхности сферы.

Некоторые результаты вычислений представлены на рис. 2, где приведена зависимость окружного безразмерного напряжения  $\tilde{\sigma}_{\varphi\varphi}(\rho, \tau)$  от безразмерного времени  $\tau$  на поверхности полости  $\rho=1$  в условиях охлаждения (в (46) и (47) справа знаки меняются на противоположные, так как слева  $(T_c - T_0) < 0$ ). Рис. 2 в соответствии с графиками на рис. 1 наглядно показывает особенности термической реакции в вязкоупругой области на тепловой удар по сравнению с упругой областью, изученные в рамках квазистатической задачи термовязкоупругости.

### Заключение

Исследование проблемы теплового удара для вязкоупругих сред принадлежит к числу достаточно трудных вопросов термомеханики. Одним из выходов из этой ситуации является переход от динамических задач к квазистатическим. В этом случае появляется возможность исследовать проблему аналитически до конца. Что касается учёта инерционных эффектов, то эти случаи в литературе практически не рассмотрены и автор предполагает изучить эту проблему в последующих публикациях.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Карташов Э.М., Бартенев Г.М. Динамические эффекты в твердых телах в условиях взаимодействия с интенсивными потоками энергии // Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений. – М.: ВИНТИ, 1988. Т. 25. С. 3–88.
2. Карташов Э.М., Партон В.З. Динамическая термоупругость и проблемы термического удара // Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Механика деформируемого твердого тела. – М.: ВИНТИ, 1991. Т. 22. С. 55–127.
3. Карташов Э.М., Кудинов В.А. Аналитическая теория теплопроводности и прикладной термоупругости. – Самара: Изд-во СГТУ, 2010. 970 с.
4. Боли Б., Уэйнер Дж. Теория температурных напряжений. – М.: Мир, 1964. 517 с.
5. Карташов Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. – М.: Высшая школа, 2001. 540 с.
6. Паркус Г. Неустановившиеся температурные напряжения. – М.: Изд-во физмат. лит-ры, 1963. 251 с.

## THE LOGISTIC MAP AND THE BIRTH OF PERIOD-3 CYCLE

Toro Luis Alberto, Cardona Carlos Ariel, \*Pisarenko Yu.A.

*Instituto de Biotecnología y Agroindustria, Manizales, Colombia*

*\*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies*

*e-mail: latoroc@unal.edu.co*

The goal of this paper is to present a proof that for the logistic map  $x_{n+1} = f(x_n) = bx_n(1-x_n)$  the period-3 begins at  $1+2\sqrt{2}$ . The third-iterate map  $f^3(x)$  is the key for understanding the birth of the period-3 cycle. Any point  $x$  in a period-3 cycle repeats every three iterates by definition. Such points satisfy the condition  $x = f^3(x)$ , and they are therefore fixed points of the third-iterate map. This fact and the so called tangent bifurcation for the logistic map, as well as the fixed points definition, are used for finding the  $1+2\sqrt{2}$  value. The algebraic treatment utilizes some properties of symmetric polynomials in three variables. For the purposes of this paper, the bifurcation diagram for the logistic map is also presented, as well as a program in Mathematica for its construction.

**Key words:** attractor, bifurcation diagram, dynamical systems, chaos, fixed points, logistic map, maps, symmetric polynomials, tangent condition, vector fields.

### Introduction

#### *Chaos and Dynamical Systems*

At the beginning of the 20<sup>th</sup> century, Henry Poincaré (1854-1912) discovered the possibility of chaotic motion in celestial mechanics problems. When studying the model of a bisolar system with just a planet, Poincaré indicated that system can developed motion with random characteristics, in spite of, it is governed by strict laws of newtonian mechanics.

In the biology field, are found species which population in a territory (birds in a forest, a bacteria that infest a human) tend to a normal level; in others in which the population varies each certain period (shortage and abundance time), and finally others, in which the number of individuals vary without a regular pattern.

The Fluids present regular motion, in which the particles follow streamlines that separate slowly in a linear way in time. Besides, two particles that pass by the same point with a small interval in time follow the same streamline. However, either previous characteristics appear in what called turbulent flow, in which the particles that were near each other in a certain moment are quickly separated, in a exponential way in time. Their trajectories do not keep any relation in a short time, because of that it is said that they forget the initial conditions.

The cited examples, belonging in appearance to different disciplines, remark an important fact: although being deterministic, present an unpredictable behavior. The exemplified systems are studied by the *Dynamical System Theory* where the *chaos* emerges. A dynamical system involves two components: (1) The notion of *state*, i.e., essential information about the system; (2) A

*dynamics*, i.e., a rule that describes the evolution of the system state in time. The deterministic classical dynamical systems are grouped in two categories: (a) the *discrete*, in which one or more variables take values in discrete periods of time. From a mathematical point of view, they are called *maps*. A typical example of this situation could be the number of individuals of a biological specie in a specific territory; (b) the *continuous*, in which the variables are functions of time that obey to differential equations, such a pendulum subject to a force that varies periodically in time. From a mathematical point of view, they are called *vector fields*.

One of the most surprising results of physics in the last 40 years, is the verification that most of classical deterministic dynamical system present complex motions when time increases, and makes them unpredictable about their final state. These kind of system are called turbulents, chaotics and stochastics. The main characteristic of a chaotic system is its sensibility to small variation in the initial conditions. Starting from two proximate states and letting the system evolves in time, after certain period of time the two trajectories followed by system do not look like each other. It is said that the system forgets the initial conditions or that it does not has memory of the past. In others words, in a chaotic system a small change in the present, causes bigger change in the future.

The regular and chaotic behavior of dynamical systems reveals a probabilistic vision of the world, in which causal deterministic chains are linked and end when all the information about their initial state is completely destroyed. In this way, order and chaos, determinism and probabilities get together and complement each other, having as result a *complex world* full of possibilities than the cold mechanist vision.

### 1. The logistic map

The *logistic map* is a formula for approximating the evolution of an animal population over time. Many animal species are fertile only for a brief period during the year and the young are born in a particular season so that by the time they are ready to eat solid food it will be plentiful. For this reason, the system might be better described by a discrete difference equation than a continuous differential equation. Since not every existing animal will reproduce (a portion of them are male after all), not every female will be fertile, not every conception will be successful, and not every pregnancy will be successfully carried out to term; the population increase will be some fraction of the present population. Therefore, if  $x_n$  is the number of animals this year and  $x_{n+1}$  is the number the next year, then

$$x_{n+1} = bx_n, \quad (1)$$

where  $b$  is the *growth rate* or *fecundity*, will approximate the evolution of the population. However, this model produces an exponential growth without limit. Since every population is bound by the physical limitations of its surrounding, some allowance must be made to restrict this growth. If there is a carrying-capacity of the environment then the population may not exceed that capacity. If it does, the population would become extinct. This can be modeled by multiplying the population by a number that approaches zero as the population approaches its limit. If the  $x_n$  is normalized to this capacity, then the multiplier  $(1-x_n)$  will suffice and the resulting logistic map becomes

$$x_{n+1} = bx_n(1-x_n). \quad (2)$$

For analyzing the map (2), the restrictions  $0 < b \leq 4$ ,  $x \in [0, 1]$  will be used for that map, maps the interval  $x$  into itself.

As it was said, the main characteristic of a chaotic system is its sensibility to small variation in the initial conditions. Starting from two proximate states and letting the system evolves in time, after certain period of time the two trajectories followed

by system do not look like each other. This is exemplified for the logistic map in Figure 1, where the trajectories corresponding to seeds  $x_0 = 0.2$ , and  $x_0 = 0.205$  for  $b = 3.8$ , are quite different, when  $n$  increases.

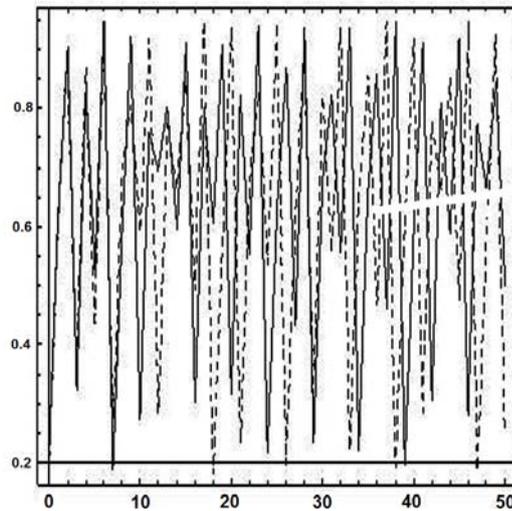


Fig. 1. Two solutions of  $x_{n+1} = bx_n(1-x_n)$ ,  $b = 3.8$ ,  $x_0 = 0.2$ ,  $x_0 = 0.205$ .

The long-term behavior for *all* values of  $b$  at once, is shown in the Figure 2, known as *bifurcation diagram*, a magnificent picture that has become an icon of nonlinear dynamics. The Figure 2 plots the system's attractor as a function of  $b$  for  $3 \leq b \leq 4$ . To generate the bifurcation diagram, it is necessary to write a computer program with two loops. First, choose a value of  $b$ . Then generate an orbit starting from some random initial condition  $x_0$ . Iterate for 1000 cycles or so, to allow the system settle down its eventual behavior. Once the transient have decayed, plot many points, say  $x_{1001}, \dots, x_{1500}$  above that  $b$ . Then move to an adjacent value of  $b$  and repeat, eventually sweeping across the whole picture. The author used the following Mathematica program for drawing the bifurcation diagram. The program allows the reader to change the  $b$  interval.

```
f[b_, x_] := b x (1-x)
IterMap[b_, x_, n_] := Module[{x0, y0, li}, x0 = x; li = {{0, x0}}; For[i = 1, i <= n, i++, y0 = f[b, x0]; x0 = y0; li = Append[li, {i, x0}]]; li
Bifurcation[li_List, x0_, n1_, n2_] := Module[{r, graf, m, i, li1, li2}, m = Length[li]; graf = {}; Do[r = li[[i]]; li1 = NestList[IterMap, {r, x0}, n1 + n2]; li2 = Take[li1, {n2, n1}]; graf = Append[graf, li2], {i, m}]; ListPlot[Flatten[graf, 1], AxesLabel -> {"b", "x"}]; li = Table[3.4 + .00160 i, {i, 350}]; Bifurcation[li, .2, 600, 300];
```

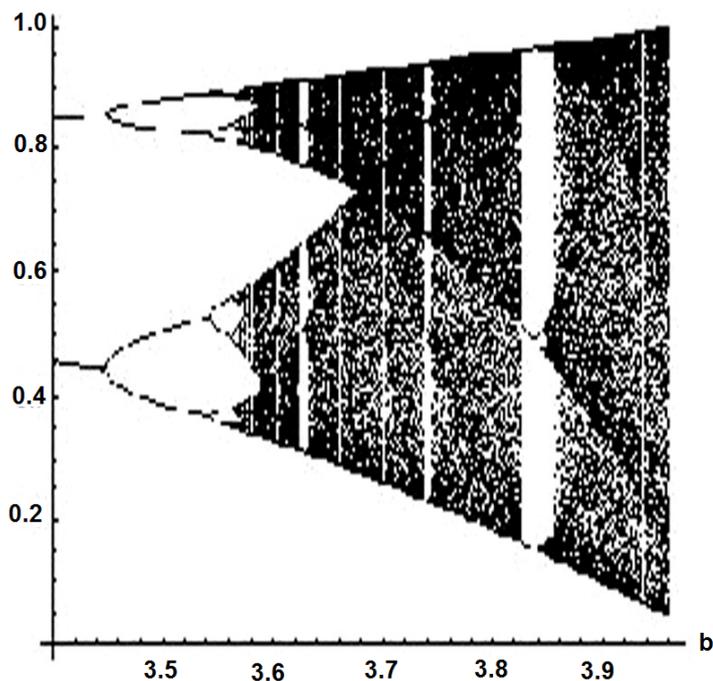


Fig. 2. Bifurcation diagram for  $x_{n+1} = bx_n(1-x_n)$ .

The Figure 2 shows the most important part of the diagram, in the region  $3.4 \leq b \leq 4$ . At  $b=3.4$ , the attractor is a period-2 cycle, as indicated by the two branches. As  $b$  increases, both branches split simultaneously, yielding a period-4 cycle. A cascade of further period-doublings occurs as  $b$  increases, yielding period-8, period-16, and so on, until at  $b = b_\infty \approx 3.57$ , the map becomes chaotic and the attractor changes from a finite to infinite set of points.

For  $b > b_\infty$  the bifurcation diagram reveals an unexpected mixture of order and chaos, with *periodic windows* interspersed between chaotic clouds of points. The large window beginning near  $b \approx 3.83$  contains a stable period-3 cycle.

## 2. Algebraic treatment of period-3 cycle

The key for obtaining that the period-3 begins at  $b = 1 + 2\sqrt{2}$ , is the third-iterate map  $f^3(x)$ . Any point  $x$  in a period-3 cycle repeats every three iterates, by definition, so such points satisfy  $x = f^3(x)$  and are fixed points of the third-iterate map. These fixed points cannot be obtained explicitly because  $f^3(x)$  is an eight-degree polynomial. However a graph provides sufficient insight. The intersection between the graph and the diagonal line correspond to solutions of  $x = f^3(x)$ , as shown in Figure 3.

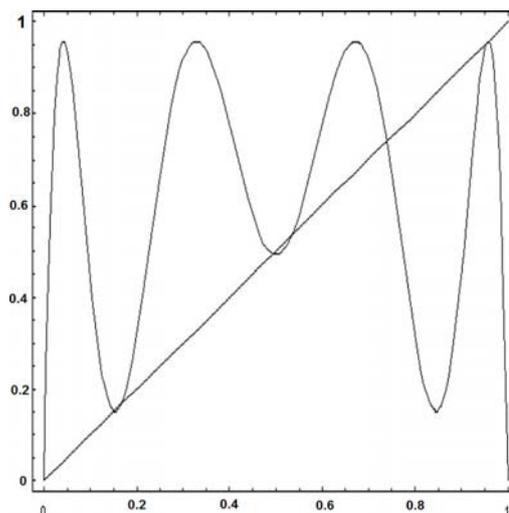


Fig. 3. Graph of  $f^3(x)$  versus  $x$  for  $b = 3.835$ .

Now decreases  $b$  toward chaotic regime. Then the graph in Figure 3 changes its shape: The hills move down and the valleys rise up. The Figure 4 shows that when  $b=3.8$ , the intersections with the diagonal have vanished. Hence, for some intermediate value between  $b = 3.8$  and  $b = 3.835$ , the graph of  $f^3(x)$  must have become *tangent* to the diagonal. At this critical value of  $b$ , the stable and unstable period-3 cycles coalesce and annihilate in a *tangent bifurcation*. This transition defines the birth of the period-3 cycle.

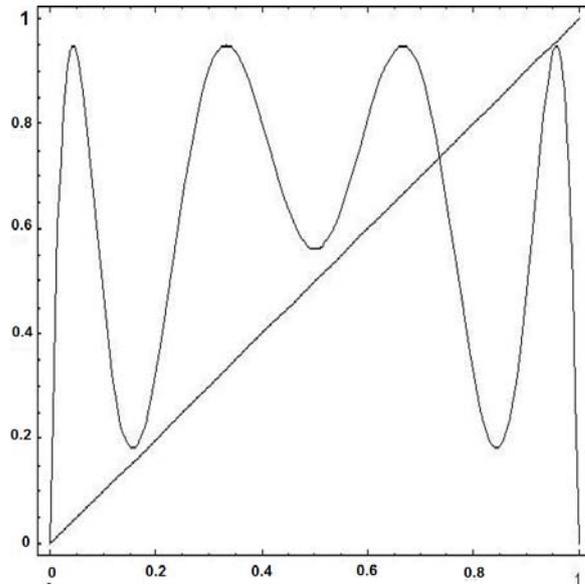


Fig. 4. Graph of  $f^3(x)$  versus  $x$  for  $b = 3.8$ .

**Proposition 1 (The Birth of Period-3 Cycle).** *In the logistic map, the period-3 begins at  $1 + 2\sqrt{2}$*

**Proof:** Let  $x_1, x_2, x_3$  be the fixed points of  $f^3(x)$ . The tangent condition means that the derivative of  $f^3(x)$  at the fixed points must be 1. By chain rule, this derivative is the product  $f'(x_1)f'(x_2)f'(x_3)$ .

Since  $f'(x) = b(1 - 2x)$ , then  $b(1 - 2x_1)(1 - 2x_2)(1 - 2x_3) = 1$ . After performing operations, the following result follows:

$$b^3(1 - 2(x_1 + x_2 + x_3)) + 4(x_1x_2 + x_1x_3 + x_2x_3) - 8x_1x_2x_3 = 1. \tag{3}$$

Let  $s_1 = x_1 + x_2 + x_3$ ,  $s_2 = x_1x_2 + x_1x_3 + x_2x_3$  and  $s_3 = x_1x_2x_3$ . The expressions  $s_1, s_2, s_3$  are called *fundamental symmetric polynomials*. With these variables change, the tangent condition becomes:

$$b^3(1 - 2s_1 + 4s_2 - 8s_3) - 1 = 0. \tag{4}$$

From fixed points definition, the following equations are obtained:

$$b(x_1 - x_1^2) = x_2, \quad b(x_2 - x_2^2) = x_3, \quad b(x_3 - x_3^2) = x_1. \tag{5}$$

By summing equations (5), it is obtained

$$b((x_1 + x_2 + x_3) - (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2)) = x_1 + x_2 + x_3. \tag{6}$$

Now

$$(x_1 + x_2 + x_3)^2 = (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2) + 2(x_1x_2 + x_1x_3 + x_2x_3). \tag{7}$$

This means that

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = s_1^2 - 2s_2. \tag{8}$$

Then, the Equation (6) can be written as

$$b(s_1 - s_1^2 + 2s_2) = s_1. \tag{9}$$

Solving for  $s_2$

$$s_2 = \frac{s_1(1-b) + bs_1^2}{2b}. \tag{10}$$

By multiplying equations (5), the following equation becomes

$$b^3(x_1 - x_1^2)(x_2 - x_2^2)(x_3 - x_3^2) = x_1x_2x_3 \tag{11}$$

The result of these operations is

$$b^3(x_1x_2x_3 - x_1x_2x_3^2 - x_1x_2^2x_3 + x_1x_2^2x_3^2 - x_1^2x_2x_3 + x_1^2x_2x_3^2 + x_1^2x_2^2x_3 - (x_1x_2x_3)^2) = b^3(x_1x_2x_3 - x_1x_2x_3(x_1 + x_2 + x_3) + x_1x_2x_3(x_1x_2 + x_1x_3 + x_2x_3) - (x_1x_2x_3)^2) = x_1x_2x_3. \tag{12}$$

In new variables, after cancelling common factor  $x_1x_2x_3$ , the Equation (12) is

$$b^3(1 - s_1 + s_2 - s_3) = 1. \quad (13)$$

Solving for  $s_3$

$$s_3 = \frac{b^3(1 + s_2) - b^3s_1 - 1}{b^3}. \quad (14)$$

Now, by multiplying the first equation of equations (5) by  $x_1$ , the second by  $x_2$  and the third by  $x_3$  and summing, it is obtained

$$b((x_1^2 + x_2^2 + x_3^2) - (x_1^3 + x_2^3 + x_3^3)) = x_1x_2 + x_1x_3 + x_2x_3. \quad (15)$$

It is easy to show that

$$\begin{aligned} x_1^3 + x_2^3 + x_3^3 &= (x_1 + x_2 + x_3)^3 - 3(x_1 + x_2 + x_3)(x_1x_2 + x_1x_3 + x_2x_3) + 3x_1x_2x_3 = \\ &= s_1^3 - 3s_1s_2 + 3s_3. \end{aligned} \quad (16)$$

By plugging (8) and (16) into (15), this equation becomes

$$b(s_1^2 - 2s_2 - s_1^3 + 3s_1s_2 - 3s_3) - s_2 = 0. \quad (17)$$

The Equation (17) defines a relation between  $s_1$  and  $b$ , because  $s_2$  and  $s_3$  are functions of  $b$  and  $s_1$ .

Now this relation will be obtained and analyzed.

By replacing equations (10) and (14) into Equation (17), and after simplifications, this equation follows

$$\frac{b}{2}s_1^3 + (1 - 3b)s_1^2 + \left(-2 - \frac{1}{2b} + \frac{11b}{2}\right)s_1 + \left(\frac{3}{b^2} - 3b\right) = 0. \quad (18)$$

This equation can be factored as follows

$$\frac{(3 - 3b + bs_1)(2 + 2b + 2b^2 - (b + 3b^2)s_1 + b^2s_1^2)}{2b^2} = 0. \quad (19)$$

The roots of Equation (19) are

$$s_{11} = 3 - \frac{3}{b}, s_{12} = \frac{b + 3b^2 + b\sqrt{b^2 - 2b - 7}}{2b^2}, s_{13} = \frac{b + 3b^2 - b\sqrt{b^2 - 2b - 7}}{2b^2}. \quad (20)$$

Now, the roots  $s_{11}$ ,  $s_{12}$  and  $s_{13}$  will be analyzed by using Equation (3) (tangent condition). As a function of  $s_1$  and  $b$ , this equation is

$$2b^3s_1^2 + (2b^2 - 8b^3)s_1 + 7b^3 - 7 = 0. \quad (21)$$

By replacing  $s_{11}$  into (21), it is obtained

$$b^3 - 6b^2 - 12b + 7 = (b - 1)(b^2 - 5b + 7) = 0. \quad (22)$$

The roots of this equation are

$$b_1 = 1, b_2 = (5 + i\sqrt{3})/2, b_3 = (5 - i\sqrt{3})/2. \quad (23)$$

All of these roots must be discarded because there are two imaginary roots and the real root  $b_1 = 1 < 3.8$ .

Since  $s_1$  must be real,  $s_{12}$  and  $s_{13}$  must be also real (see equations (20)). This means that

$$b^2 - 2b - 7 = 0. \quad (24)$$

The roots of this equation are

$$b_{11} = 1 + 2\sqrt{2}, b_{12} = 1 - 2\sqrt{2}. \quad (25)$$

Then,  $s_1 = s_{12} = s_{13}$ , i.e.,

$$s_1 = \frac{b + 3b^2}{2b^2} = \frac{3b + 1}{2b}. \quad (26)$$

Since  $b_{12} = 1 - 2\sqrt{2} < 3.8$ , this root must be discarded. By replacing (26) into first member of Equation (21), it is obtained  $3b + 4b^2 - b^3 - 14$ , and plugging  $b = 1 + 2\sqrt{2}$  into this expression, it follows that

$$3(1+2\sqrt{2})+4(1+2\sqrt{2})^2-(1+2\sqrt{2})^3-14=3+6\sqrt{2}+4+16\sqrt{2}+32-1-6\sqrt{2}-24-16\sqrt{2}-14=39-25-14=0$$

This means that the tangent bifurcation is satisfied by  $b = 1 + 2\sqrt{2}$ . Therefore, the  $b$  value at which the period-3 cycle begins is  $b = 1 + 2\sqrt{2}$ . Now, the proof of **Proposition 1** is complete.

With this value of  $b$ , now it is possible to find the  $s_1, s_2, s_3$  values from equations (10), (14) and (26). These values are:

$$s_1=1.63060193748187, s_2=0.7270901428157046, s_3=0.07866692728074915$$

From definition of  $s_1, s_2, s_3$ , it is possible to find  $x_1, x_2, x_3$  by solving the following equations system:

$$\begin{aligned}x_1 + x_2 + x_3 &= 1.63060193748187 \\x_1x_2 + x_1x_3 + x_2x_3 &= 0.7270901428157046 \\x_1x_2x_3 &= 0.07866692728074915\end{aligned}\tag{27}$$

For solving the system (27), the author used the following Mathematica program that implements de Newton's method.

```
x[x1_,x2_,x3_,n_]:=Module[{f1,f2,f3,i,m,s1,s2,s3,u,v,x01,x02,x03},
s1=1.63060193748187; s2=0.7270901428157046; s3=0.07866692728074915;
x01=x1; x02=x2; x03=x3;
For[i=1,i<=n,i++,f1=x01+x02+x03-s1;f2=x01 x02+x01 x03+x02 x03-s2;
f3=x01 x02 x03-s3; m={{1,1,1},{x02+x03, x01+x03,x01+x02},
{x02 x03,x01 x03, x01 x02}}; v={f1,f2,f3};
u=LinearSolve[m,v]; y1=x01-u[[1]];y2=x02-u[[2]];
y3=x03-u[[3]]; x01=y1; x02=y2; x03=y3]; {x01,x02,x03};
x[.5, .9, .15, 15]
```

The result is:

$$x_1 = 0.5143552770619904, x_2 = 0.9563178419736228, x_3 = 0.1599288184462569.$$

By replacing these values into equations (5) it is easy to show that they satisfy those equations, and they represent the  $x$  values at which the period-3 cycle, in the logistic map, begins.

#### BIBLIOGRAPHY:

1. Campos Diógenes Romero, José Fernando Isaza Delgado. Prolegómenos a los Sistemas Dinámicos. – Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, 2002. 504 p.
2. Guckenheimer John, Philip Holmes. Nonlinear oscillations, dynamical systems, and bifurcations of vector fields. – USA: Springer Verlag, 1983. 453 p.
3. Hirsch Morris W., Stephen Smale. Differential equations, dynamical systems and linear algebra. – USA: Academic Press, 1974. 358 p.
4. Hubbard J.H., West B.H. Differential equations: A dynamical systems approach. – USA: Springer Verlag, 1990. 348 p.
5. Strogatz S.H. Nonlinear dynamics and chaos. – Pearson Books Publishing, 1994. 512 p.
6. Toro Luis Alberto. The logistic map and chaos / Applied Knowledge Paper, Course MATH 723 Chaos Theory. – Lacrosse University. MS. 2005.
7. Verhulst F. Nonlinear differential equations and dynamical systems. – Berlin: Springer Verlag, 1990. 270 p.
8. Wiggins S. Introduction to applied nonlinear dynamical systems and chaos. – New York: Springer Verlag, 1990. 843 p.
9. Boyce W.E., DiPrima R.C. Elementary differential equations and boundary value problems. – John Wiley and Sons, 1992. 605 p.
10. Wolfram S. The mathematic book. – Wolfram Media / Cambridge University Press, 1999. 470 p.

## ЗЕЛЕНАЯ ХИМИЯ: ПРИМЕНЕНИЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ РЕСУРСОВ В ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ (ПРОЕКТНЫЙ ПОДХОД)

В.А. Дюкарев, помощник проректора по экономике,  
\*С.А. Кочаров, заместитель директора, В.И. Ходырев,  
консультант Инновационно-технологического центра

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\*Центральный научно-исследовательский институт комплексной автоматизации

легкой промышленности (ЦНИИЛКА)

e-mail: rico-consulting.dva@gmail.com

**Р**ассматривается одно из направлений зеленой химии: применение возобновляемых ресурсов растительного происхождения (на примере переработки льняного волокна). Анализируются перспективы использования льняной целлюлозы как альтернативы хлопковой. Представлено краткое ТЭО реализации проекта «Льняная целлюлоза», нацеленного на отработку промышленной технологии получения льняной целлюлозы и сопутствующих продуктов комплексной переработки исходного сырья. Анализируется соответствие предлагаемой к отработке и промышленному внедрению технологии основным принципам зеленой химии. Реализация предлагаемого проекта с участием МИТХТ рассматривается как постановочная перспективная задача с эколого-экономическим аспектом.

*One of the green chemistry directions – the use of renewable plant-based resources – is considered with processing of flax fibres as an example. The prospects of flax cellulose as an alternative to cotton are analyzed. A brief feasibility study of the project "Flax cellulose" aimed at improving industrial technology of flax cellulose and related products of integrated feedstock processing is presented. The compliance of the technology suggested for simulation and commercialization with the basic principles of green chemistry is analyzed. Implementation of the proposed project with the participation of M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies is regarded as a long-term objective of environmental-economic aspect.*

**Ключевые слова:** хлопок, льняное короткое низкосортное волокно (так называемая «двойка»), льняная костра, целлюлоза льняная, льняная медицинская вата, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), белково-углеводные корма для животных, инновационная фирма, технико-экономическое обоснование (ТЭО) инновационного проекта, пилотное производство.

**Key words:** cotton, linen short low-quality fibers (also called "the Deuce"), linen, flax, flax pulp, medical cotton wool, carboxymethylcellulose (CMC), protein-carbohydrate animal feed, innovation firm, feasibility study for the innovation project, pilot production

### 1. Зеленая химия – суть, основные принципы и направления

Зеленая химия возникла как научное направление в химии в 90-е годы двадцатого века и ориентирована на существенное сокращение влияния на окружающую среду химических производств. Зеленая химия предполагает взвешенный и тщательно продуманный подход к подбору исходных материалов и разработке схем химических процессов с целью максимального исключения использования вредных веществ. В результате исключаются многие стадии уничтожения и переработки вредных побочных продуктов, отходов, удешевляются производственные процессы, снижаются энерго- и водопотребление, давление на экологию.

Все это предполагает разработку новых схем химических реакций и процессов, переход к тонким химическим технологиям, малотоннажной химии, что отвечает наиболее перспективным направлениям научно-технического, инновационного развития России.

В 1998 году П.Т. Анастас и Дж.С. Уорнер в своей книге «Зеленая химия: теория и практика» [1] сформулировали двенадцать уже знаменитых принципов зеленой химии (см.

далее), которыми, на наш взгляд, следует руководствоваться в исследованиях и работе не только химикам, но и экономистам, менеджерам по проектному финансированию, инвесторам.

В этот же период были определены основные направления развития зеленой химии:

- новые пути синтеза;
- возобновляемые исходные реагенты (то есть получаемые не из нефти);
- замена традиционных органических растворителей;
- биотехнология и биоинженерия.

Тематика всех конференций созданного в 2006 году Международного союза по чистой и прикладной химии (ИЮПАК) подтвердила указанные направления развития зеленой химии, из которых, на наш взгляд, наиболее интересными являются:

- применение возобновляемых ресурсов в химических процессах;
- будущие экологически безопасные «зеленые» источники энергии.

Например, инновационные исследования в МИТХТ им. М.В. Ломоносова под научным руководством профессора В.Ф. Третьякова направлены на создание технологий в области

биотоплива из возобновляемой растительной массы, а также непищевой биомассы из микроводорослей (с участием ассоциации «АСПЕКТ»).

Что касается возобновляемых ресурсов растительного происхождения, в практическом плане наиболее интересными являются проблемы комплексной переработки отходов сельскохозяйственного производства, причем на стыке различных отраслей. Приведем только один пример. Для стран, сеющих и производящих рис, глобальной проблемой является утилизация рисовой шелухи. Традиционно шелуха перетирается и добавляется в корм скоту или сжигается. В КНДР, например, НИИ теплотехники разработал установку, которая сжигая за один час 100 кг рисовой шелухи, производит 50 кВт электроэнергии. Но есть и другое решение проблемы. Рисовая шелуха содержит до 20% кремнезема. В России, в Институте химии Дальневосточного отделения РАН разработана технология выделения кремнезема из рисовой шелухи (для фармацевтики), а в качестве побочных продуктов получают ксилит для диабетиков и рисовое масло. Это практически безотходная технология. В этом же направлении работает ООО «Микроэлемент» (г. Красно-дар, Россия), немецкая компания «Evonik» – производитель высококачественного микрокремнезема под торговой маркой AEROSIL.

При доработке указанной технологии возможно получение поликристаллического кремния. В этом направлении в России проводились исследования ВНИИ химической технологии Минатома, однако далее наработки нескольких экспериментальных килограммов дело не пошло. В то же время компания Thermal Technology (США) путем соединения процесса карботермического восстановления с технологией пиролиза биомассы создала технологию переработки рисовой шелухи в кремний «солнечного» качества, являющегося основным материалом для солнечной энергетики. Пожалуй, сейчас это самое впечатляющее инновационное достижение в решении проблем утилизации рисовой шелухи.

В итоге предложено несколько подходов по переработке возобновляемого сырья с его практически полной утилизацией; в результате применения указанных подходов затронуты фармацевтика и медицина, биология, строительство, химико-металлургический комплекс, новые материалы, производство электроэнергии, солнечная энергетика.

Интересны проблемы комплексной переработки бурых водорослей (ламинарии) для получения альгинатов, виноградного жома для получения биодобавок, содержащих ресвератрол, тыквенных, льняных и конопляных семян (масло медицинского назначения и пищевые добавки), а также стебля и волокон лубяных культур.

## 2. Применение возобновляемых ресурсов в химических процессах (на примере комплексной переработки лубяных культур)

Целлюлоза лубяных культур (льняная, конопляная) в настоящее время рассматривается как основной вид сырья для химической, пищевой и медицинской промышленности, а также производства материалов с высокой энергоотдачей в процессе окисления. До настоящего времени в качестве исходного сырья для получения целлюлозы использовали дерево (40% содержания, с учетом лесных запасов России – относительная дешевизна, основная ориентация – производство бумаги) и низкосортный хлопок (линт) с содержанием целлюлозы 90%.

В силу известных причин хлопковое сырье в России становится менее доступно для перерабатывающей промышленности в необходимом количестве и по приемлемой цене. Хлопок является импортным продуктом, и его цена для нужд предприятий, производящих целлюлозу, составила в настоящее время не менее 3100 долларов за тонну, что привело к уменьшению загрузки производственных мощностей предприятий, в том числе производящих специзделия, на 70-80%. С учетом требований ООН по ограничению применения детского (основного) труда при сборе хлопка, себестоимость хлопка будет только расти. Попытки организации производства собственного российского хлопка в условиях Астраханской области и Краснодарского края не привели к должному результату из-за неподходящих для его производства климатических условий этих регионов. Кроме того, хлопок является монокультурой.

В этой связи оптимальным решением проблемы является использование однолетних лубоволокнистых растений льна и конопли, которые производятся в различных регионах России (Вологодская, Новгородская, Ярославская, Тверская, Смоленская, Костромская области, Краснодарский и Ставропольский края). В волокнах льна и конопли целлюлозы содержится до 80%, а в созданном сорте льна ЛД-10-38-48 – до 87% (в древесине, продукте многолетнего роста дерева и основном сырье для выделения целлюлозы, содержится 40%). Кроме того, цена сырья составляет порядка 500–600 долларов за тонну, при использовании отходов (костры) – и того меньше (20–60 долларов за тонну). Даже с учетом подготовки, очистки и переработки исходного сырья затраты на получение целлюлозы из волокон и костры льна и конопли практически сравнимы с хлопком.

За рубежом в последние 5-10 лет наблюдается настоящий ажиотаж вокруг лубяных культур, создаются крупные правительственные программы, активно участвует частный бизнес. Посевы льна в Канаде составляют 800 тыс. га,

Индии – 1.5 млн. га, Аргентине – 1.5 млн. га, Франции и Бельгии – более 80 тыс. га. Реализуются государственные и межгосударственные целевые программы «Саксонский лен» (Германия), «Скандинавский лен» (Финляндия, Дания, Швеция), «Южно-Африканский лен». В США и Канаде два специальных института занимаются вопросами комплексной переработки льна. План расширения и развития производства однолетних целлюлозосодержащих растений принят семеркой развитых стран как одна из приоритетных задач XXI века.

В России в 2007 г. посевы льна-долгунца составили всего 74 тыс. га, а в 2009 г. – всего 34 тыс. га. В Краснодарском крае в 2010 г. посевы льна и конопли составили примерно 700 га, в Волгоградской области – 300 га. Средняя урожайность льна – порядка 5–6 центнеров с одного гектара.

Если оценивать состояние льняной отрасли, то в настоящее время оно характеризуется попытками федерального центра, местных администраций и бизнеса реконструировать либо модернизировать бывшие льнозаводы и комбинаты, а также пеньковые фабрики, восстановить посевы лубяных культур с учетом районирования РФ. Например, реконструкция льнозавода в г. Гаврилов-Ям Ярославской области в рамках ФЦП по развитию льняной отрасли в 2008-2010 гг., которая началась с открытия цеха по производству льняного масла и планов по налаживанию переработки льняного волокна и посевов льна на одной тысяче га. Еще рано говорить о тенденции подъема, но уже начинают формироваться благоприятные предпосылки.

Формируется программа по восстановлению посевов льна-долгунца. С масличным льном ситуация лучше. Для улучшения ситуации в настоящее время разрабатывается Стратегия РФ по восстановлению льняной отрасли на 2010-2020 годы, включая разделы по комплексной переработке исходного сырья. Причиной формирования таких разделов является то, что несмотря на попытки ряда организаций, промышленная технология получения льняной (конопляной) целлюлозы, не уступающей по своим характеристикам целлюлозе, получаемой из хлопка (линта), до настоящего времени не отработана. Это связано с тем, что льняное (конопляное) волокно содержит гораздо больше спутников целлюлозы и по своему составу занимает промежуточное положение между древесиной и хлопком.

Решение этой проблемы потребовало новых технологических подходов и решений, которые сформировались в инновационном проекте зеленой химии по разработке безотходной комплексной технологии по переработке низкосортных волокон и отходов льна и масличной конопли в целлюлозу, карбоксиметилцел-

люлозу (КМЦ) технического и пищевого назначения, микрокристаллическую целлюлозу, медицинскую вату.

### **3. Инновационный проект зеленой химии «Льняная целлюлоза» (краткое технико-экономическое обоснование)**

Методология проектного подхода к реализации инновационных проектов, а также основные принципы и подходы были использованы с учетом имеющихся авторских разработок [2–5].

#### **Основные термины, используемые в проекте по комплексной переработки льна**

*Льняное короткое низкосортное волокно (так называемая «двойка»)* – результат переработки льна масличного (межеумка, кудряша). Исходное сырье для получения льняной целлюлозы.

*Льняная костра* – древесная часть стеблей (тресты) льна, образующаяся как отходы льнопереработки низкосортного короткого льняного волокна. Полисахарид.

*Целлюлоза льняная* (от лат. клетка, то же самое, что клетчатка) – полисахарид, главная часть клеточных оболочек всех высших растений. Самая чистая природная форма целлюлозы – волокна семян хлопчатника, а также лубяных культур: льна, конопли и др. В проекте рассматривается льняная целлюлоза, производимая из низкосортного короткого льняного волокна как альтернатива, заменитель хлопковой целлюлозы. Конечным продуктом переработки является льняная медицинская вата.

*Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ)* – производная льняной целлюлозы. В проекте по предлагаемой технологии производится из льняной костры. Используется как стабилизатор консистенции. Основным свойством КМЦ является способность образовывать очень вязкий коллоидный раствор.

*Белково-углеводные корма для животных* – активно усвояемая форма полисахаридов. В проекте по предлагаемой технологии производятся из льняной костры. Предназначены для откорма животных.

**Цель проекта** – отработка и внедрение промышленной технологии комплексной и углубленной переработки льняного короткого (непрядомого) волокна в целлюлозу, карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ), медицинскую вату, белково-углеводные корма для животных.

**Форма реализации проекта** – вновь создаваемая инновационная фирма в форме акционерного общества. Основные учредители и акционеры – разработчики и инвесторы.

**Механизм реализации проекта** – организация, производство и сбыт высокорентабельной продукции. Тиражирование на коммерческой основе отработанной промышленной

технологии в виде инжиниринговых услуг. Выход инновационной фирмы на самоокупаемость через два года с момента запуска производства.

**Суть проекта** – создание пилотного производства комплексной и углубленной переработки низкосортных волокон и отходов льна в высококачественную целлюлозу и ее производные. В рамках пилотного производства будет сформирована производственная линия и отработана указанная промышленная технология, сформированы технологические регламенты и состав технических условий производства по комплексной переработке исходного сырья (включая волокно и костру).

**Особенностями проекта** и обрабатываемой в его рамках технологии является:

- соответствие проекта и предлагаемой технологии списку приоритетных направлений развития науки, техники и технологий или перечню критических технологий РФ, а именно: технологии переработки и утилизации техногенных образований и отходов; технология экологически безопасного ресурсосберегающего производства и переработки сельскохозяйственного сырья. Применение предлагаемой технологии позволяет, с одной стороны, использовать низкосортное растительное сырье и отходы и таким образом решать экологическую проблему их утилизации. С другой стороны, предлагаемая технология позволяет осуществить полную переработку исходного сырья (без отходов) в высококачественные продукты с минимальными экологическими нагрузками для окружающей среды;

- использование дешевого исходного сырья является важным фактором в создании высокопроизводительного, конкурентоспособного производства льняной целлюлозы и ее производных;

- импортозамещение исходного сырья для производства льняной целлюлозы как альтернативы хлопковой. Выпуск на основе льняной целлюлозы отечественной продукции, заменяющей по качеству и ценам ввозимую, импортную продукцию.

Отличительной особенностью проекта является также возможность использования в рамках предлагаемой технологии в качестве исходного сырья конопляного волокна. При этом расчетные экономические показатели проекта существенно не изменятся, так как цена конопляного сырья отличается от льняного на 5-10%.

#### **Защищенность предлагаемой к реализации технологии**

Предлагаемая технология была апробирована в 1970-80-х годах отдельными блоками (частями) коллективом под руководством к.т.н. Ходырева В.И., с участием к.т.н. Кочарова С.А.,

к.х.н. Ильина А.А. и ряда сотрудников ЦНИИЛКА на различных производствах. Были получены экспериментальные данные и результаты, позволившие значительно упростить технологические процессы получения целлюлозы и ее производных, отработать технологические режимы, способы и методы обработки сырья и продукции на промежуточных стадиях, которые и легли в основу имеющихся «ноу-хау». Технология основывается на отечественном оборудовании, скомплектованном особым способом в технологическую линию и эксплуатируемом по отработанным технологическим регламентам и режимам. Для инвесторов практически отсутствуют риски, возникающие обычно при выполнении НИОКР по созданию нестандартного оборудования или линии, чем страдают в большинстве случаев предлагаемые к реализации инновационные проекты.

#### **Описание и сравнительные характеристики продукции, выпускаемой в рамках проекта**

##### *Льняная целлюлоза*

Чисто льняная целлюлоза является достаточно новым продуктом, как для российского, так и для зарубежного рынка. Сравнительные характеристики получаемой и хлопковой целлюлозы показывают, что льняная (конопляная) целлюлоза не только не уступает, но и превосходит по ряду компонентов хлопковую в плане ее дальнейшей нитрации, производства карбоксиметилцеллюлозы, микрокристаллической целлюлозы, сорбентов, кормов, композиционных материалов, бумаги, строительных материалов, утеплителей, нетканых материалов и топливных элементов.

Исходным сырьем для льняной целлюлозы является короткое непрядмое волокно и костра. Основным направлением переработки волокна и костры является их облагораживание путем максимальной очистки от спутников целлюлозы.

##### *Льняная медицинская вата*

Основным продуктом, получаемым из льняной целлюлозы по предлагаемой технологии, является медицинская вата. Конкурентоспособность льняной ваты обусловлена уникальными свойствами льна: гигиеничностью, повышенной гигроскопичностью, воздухопроницаемостью, способностью быстро поглощать и быстро отдавать капельную влагу кожи. Различают гигроскопическую гигиеническую (компрессорную) медицинскую, хирургическую и глазную вату.

Как следует из приведенных данных (табл. 1), у льняной ваты выше такие важные показатели, как позиции 1–6, 8, 9, 15, что обуславливает ее более высокие потребительские свойства.

Таблица 1. Показатели качества медицинской гигроскопической ваты по ГОСТ 5556-81 и медицинской гигроскопической ваты из льна.

Параметры ваты	Вата медицинская гигроскопическая из хлопка по ГОСТ 5556-81			Вата медицинская льняная
	Глазная	Хирургическая	Гигиеническая	
1. Массовая доля нерасчесанных скоплений, %	1.5	3.0	5.0	0.9
2. Массовая доля короткого волокна, %	0.15	0.2	0.25	0.1
3. Засоренность, %	0.1	0.3	0.7	0.08
4. Содержание посторонних примесей, %	Не доп.	Не доп.	Не доп.	Не доп.
5. Зольность, %	0.2	0.3	0.4	0.15
6. Жировые и воскообразные вещества, %	0.3	0.35	0.5	0.2
7. Влажность, %	8.0	8.0	8.0	8.0
8. Поглощительная способность, г	21.0	20.0	19.0	24.0
9. Капиллярность, мм	77.0	70.0	67.0	84.0
10. Реакция водной вытяжки	7±0.5	7±0.5	7±0.5	7±0.5
11. Массовая доля хлоридов, %	0.04	0.04	0.04	0.04
12. Массовая доля сульфатов, %	0.02	0.02	0.02	0.02
13. Массовая доля кальция, %	0.06	0.06	0.06	0.06
14. Белизна, %	80.0	72.0	70.0	82.0
15. Содержание восстанавливающих веществ	Следы	Следы	Следы	Следы

**Карбоксиметилцеллюлоза**

Образующаяся на предприятиях первичной переработки костра имеет следующий химический состав: целлюлоза (40–45%), гемицеллюлоза (15–20%) и лигнин (20–25%), а также другие спутники целлюлозы и может быть использована в качестве сырья для получения как самой целлюлозы, так и карбоксиметил-

целлюлозы (полисахарид). Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) является производной целлюлозы и используется в лакокрасочной, нефтехимической, пищевой и других отраслях промышленности. В предлагаемой технологии КМЦ получается из костры, остающейся после очистки короткого волокна (табл. 2).

Таблица 2. Требования к карбоксиметилцеллюлозе.

Основные характеристики ОСТ 6-05-385-80	Образцы КМЦ на основе льняной костры	Требования ТУ для КМЦ марки 75/400
Степень замещения	74–86	65–85
Основное вещество, %	45–47	45–50
Степень полимеризации	510–750	Не менее 400
Растворимость в воде, %	98.6	99

В результате переработки костры получается КМЦ для производства обойного клея, связующего вещества при бурении скважин, исходной составляющей для производства электродов, спичек, пищевкусковых наполнителей и других продуктов.

**Белково-углеводные корма для животных**

Отходы, получаемые при переработке короткого волокна в целлюлозу, в виде костры по предлагаемой технологии полностью перерабатываются в активно усвояемую форму полисахаридов – белково-углеводные корма для животных. При этом костра полностью (без отходов) перерабатывается в корма. Это направление переработки в предлагаемой технологии

делает ее практически безотходной.

Исследования последних лет показали, что в рационе скота, наряду с недостатком протеина и ряда других питательных веществ, выявлен значительный дефицит легкоперевариваемых углеводов, определяющих уровень энергетического питания животных, от которого зависит их продуктивность. Углеводы необходимы для большинства обменных процессов, связанных с окислением, переаминированием аминокислот, синтезом жиров, минеральным обменом и т. д.

Важным направлением в решении проблемы ликвидации дефицита легкоперевариваемых углеводов в животноводстве, расширения его кормовой базы становится получение высокоуглеводных кормовых добавок из продуктов

древесины и другого целлюлозосодержащего сырья: льняной и конопляной костры, соломы зерновых культур, подсолнечной лузги и др. В ряде стран (Англия, Словения, Чехия, Латвия и др.) были разработаны эффективные целлюлозосодержащие добавки. В СССР в 80-е годы прошлого столетия такие технологические обработки легли в основу производств в Архангельской, Вологодской, Кировской областях.

Обширные комплексные зоотехнические и ветеринарно-санитарные испытания осаждаемых кормов, а также практика использования в хозяйствах показали, что они являются высокоэнергетическим видом кормов и повышают удои на 8-12%, а также способствуют увеличению прибавки в весе животных.

Указанные корма можно брикетировать, гранулировать, прессовать, что позволяет создавать запасы длительно хранящегося высокоэнергетического корма. В условиях неблагоприятных погодных обстоятельств последнего времени для Российской Федерации сложился определенный дефицит указанной продукции для обеспечения стабильного развития животноводства.

Указанные корма эффективны также в использовании целым рядом звероводческих и откормочных рыбоводческих ферм и комплексов.

С учетом добавок в указанные корма семян льна масличного содержания или льняного жмыха (шрота) эффективность кормов значительно повышается в связи с наличием полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК), благотворно влияющих, например, на качество куриных яиц и повышение яйценоскости кур-несушек. При грануляции это дает возможность использования белково-углеродных кормов на целом ряде птицефабрик.

#### **Конкурентные преимущества предлагаемой технологии**

В бывшем СССР головной организацией в данной области был ЦНИИ комплексной автоматизации легкой промышленности (ЦНИИЛКА, ранее – ЦНИИ лубяных культур), который занимался проблемами переработки льна и выработки из этого сырья продукции. В связи с тем, что в этой культуре лишь 25-30% от массы сырья (волокна) использовалось в текстильной промышленности, для повышения рентабельности комплекса в целом проводились работы по переработке нетекстильной части этого сырья – короткого непрямого волокна и костры. Основные направления этих работ: производство нетканых тепло- и звукоизоляционных материалов, тепловыделяющих элементов (костробрикеты и pellets), строительных материалов (аналогов древесно-стружечных плит), кормов, а также химическая переработка. Учитывая, что короткое волокно и костра являются целлюлозосодержащими материалами, исследования были

направлены в основном на процессы выделения целлюлозы и ее производных (карбоксиметилцеллюлозу, микрокристаллическую целлюлозу, а также целлюлозу для дальнейшей химической переработки). Первые попытки получения льняной целлюлозы и ее дальнейшей переработки в нитроцеллюлозу были сделаны в 1980-е годы и были положительными. В то время постановка и решение такой задачи были обусловлены необходимостью переработки большого количества нетекстильных отходов. Однако ввиду необходимости серьезной модернизации технологического оборудования в химической промышленности работы в этом направлении были приостановлены.

В 1990-е годы в рамках федеральной программы «Лен – в товары России» эти работы были возобновлены ЦНИИЛКА (головная организация) и соисполнителями: Ивановским институтом химии растворов РАН и Казанским НИИ химической промышленности. После завершения программы работы продолжались под эгидой МО РФ с участием указанных организаций и фирмы «Этма-2» (руководитель – Ходырев В.И.). Были наработаны опытные партии целлюлозы требуемого химического состава. Тем не менее, до настоящего времени промышленная технология производства льняной (конопляной) целлюлозы путем комплексной переработки низкосортного волокна и костры (без ограничений по входным характеристикам исходного сырья), не уступающей по своим показателям хлопковой, не была отработана. В настоящее время с учетом повышения роли льняного сырья возобновление работ в данном направлении крайне актуально.

**Основные отличия предлагаемой технологии получения льняной целлюлозы от имеющихся** заключаются в способе подготовки исходного сырья (льняного, конопляного волокна и костры; льна (межеумка и кудряша), пеньки и отходов ее производства) путем применения малых магнитных полей; оригинальной технологии удаления органических примесей (лигнинов); в безсиликатной стабилизации перекисных растворов (с заменой силиката на новые стабилизаторы); в применении перекисно-каталитических методов обработки для ускорения процессов беления целлюлозы (без использования хлорсодержащих окислителей) с улавливанием катализаторов на выходе. В перспективе – полный отказ от новых катализаторов и стабилизаторов. В результате процесс выделения целлюлозы становится менее экологически вредным. Данная технология не предполагает (в отличие, например, от Казани, где содержание костры не должно превышать 4%) жестких ограничений по процентному содержанию костры. **Технология**

**практически всеядна** (процент по костре может достигать 30%), существуют результаты получения целлюлозы из одной костры, но они еще достаточно затратные. **Аналогов (равно как и конкурентов) предлагаемой технологии нет.** В части производства КМЦ основным отличием является изготовление продукции в твердой фазе. В части производства кормов аналогов предлагаемой технологии не имеется.

#### **Принципиальные схемы предлагаемой технологии**

Принципиальные схемы предлагаемой технологии отражают способы получения целлюлозы, медицинской ваты из короткого волокна льна, КМЦ, белково-углеводных кормов для животных – из костры.

Из одной тонны низкосортного короткого льняного волокна типа «двойка» получают 800 кг льняного очищенного волокна для производства целлюлозы и 200 кг отходов в виде костры. Далее из 800 кг очищенного волокна получают 600–650 кг целлюлозы (применительно к проекту – медицинской ваты), остальное в виде отходов уходит со стоками в очистные сооружения. 200 кг костры (результат первого передела очистки короткого волокна) уходит на дальнейшую переработку для получения КМЦ и белково-углеводных кормов для животных.

Из одной тонны костры (которая складывается из 200 кг костры, получаемой внутри самого производства, и 800 кг костры, дополнительно закупаемой в виде сырья извне) получается 900 кг КМЦ и 100 кг отходов, уходящих со стоками в очистные сооружения. Либо из одной тонны костры производится практически без отходов одна тонна белково-углеводных кормов для животных (в виде активно усвояемой формы полисахаридов). Указанные корма возможно использовать также в звероводческих и рыбоводческих откормочных фермах и комплексах.

Складывается следующее соотношение себестоимости и цены реализации 1 кг продукции в рублях: вата медицинская гигиеническая – 39/130; КМЦ – 47/80; белково-углеводные корма для животных – 4/10.

#### **Сырьевая база**

По данным Всероссийского научно-исследовательского и проектно-технологического института механизации льноводства (ГНУ ВНИПТИМЛ Россельхозакадемии) в России ежегодно вырабатывается 55–60 тыс. т волокна, еще столько же поставляется из-за рубежа. Потенциал же льняного рынка в России оценивается в 500 тыс. т волокна.

Оборотные средства сельскохозяйственных и перерабатывающих предприятий из-за диспаритета цен крайне ограничены и не дают

возможности не только провести технологическую и техническую модернизацию отрасли, но даже рассчитаться с сельхозпроизводителями за поставленное сырье, что ведет к дальнейшему сокращению посевных площадей. Однако в 2009 году льнозаводы сохранили объемы выработки льноволокна на уровне 2008 года, но в связи с остановкой ряда льняных текстильных предприятий, а также насыщенностью внутреннего рынка России импортными изделиями по официальной статистике на складах льнозаводов скопилось более 900 т длинного и 4500 т короткого льноволокна на сумму около 98.0 млн. руб. В частных хозяйствах запасы короткого волокна значительно больше: только в ст. Каневская Краснодарского края скопилось свыше 9000 т.

Резко уменьшились объемы отечественного льняного текстильного производства. Эта ситуация частично отражает конъюнктуру мирового рынка льняных изделий. Под влиянием кризиса, из-за падения спроса основные производства текстиля в Китае сокращают объемы или временно приостановили производство. Западно-европейские производители волокна также имеют значительные запасы нереализованного сырья.

Однако нужно иметь в виду, что конкурентоспособность российского льноволокна и в этих условиях может быть обеспечена прежде всего благодаря низкой себестоимости. Факторами снижения себестоимости российского льноволокна по сравнению с западноевропейским являются, во-первых, низкий земельный налог (в льносеющих странах ЕС он составляет около 1 тыс. долларов США на гектар), низкая стоимость рабочей силы (как минимум в 10 раз ниже, чем в странах ЕС), низкая стоимость отечественной сельскохозяйственной техники (в 3-10 раз ниже цен мирового рынка).

Благодаря этим факторам при соблюдении технологии возделывания льна себестоимость льносырья в России прогнозируется примерно вдвое ниже, чем в Западной Европе. Кроме того, меры, направленные на создание отечественной сырьевой базы и увеличение производства отечественной льнопродукции, намечены в принятых Государственной программой развития сельского хозяйства и регулирования рынков сельскохозяйственной продукции, сырья и продовольствия на 2008-2012 годы, а также Целевой программе Минсельхоза «Развитие льняного комплекса России на 2008-2012 гг.». Переработка льносырья осуществляется на 115 действующих льнозаводах (примерно столько же законсервировано и не работает в силу разных причин), а переработка волокна – на 10 действующих льнокомбинатах. В качестве исходного сырья для предлагаемой технологии рас-

считается низкосортное короткое льняное волокно (так называемая «двойка», в основном из масличных сортов льна-межеумка и кудряша) и отходы в виде костры. В качестве сырьевой базы необходимо учитывать также частных производителей масличного льна, на использование результатов переработки которого в основном нацелена предлагаемая технология.

С одного гектара в среднем получают 3.3–3.9 т льняного волокна, 2.7–4.5 т конопляного волокна. Следует отметить, что за последние годы выведен ряд сортов льна и технической конопли, превышающих указанные характеристики на 15–20%. Применение этих сортов зависит от районирования РФ применительно к месту реализации проекта.

#### **Проблема отходов льнопереработки и альтернативные варианты их использования (эколого-экономический аспект)**

При переработке льняного и конопляного волокна у переработчиков возникает большая проблема отходов в виде костры (легкий и объемный материал), которая скапливается в огромных количествах рядом с местами переработки и практически не используется, а идет в отвалы или сжигается. Чтобы понимать размер бедствия, достаточно сказать, что из одной тонны короткого волокна традиционно получают не более 300–350 кг конечной продукции, а в большинстве случаев и того меньше. Все остальное идет в виде костры в отходы. Заявляемая технология позволяет полностью перерабатывать исходное сырье – короткое волокно, а также отходы – костру (получаемую в процессе переработки) в целлюлозу, медицинскую вату, КМЦ, белково-углеводные корма для животных.

Однако это не исчерпывает возможностей других способов переработки костры (получаемой как в процессе переработки исходного сырья в предлагаемой технологической цепочке, так и со стороны) для альтернативного производства котонина (заменителя хлопковой пряжи), сорбентов растительного происхождения, композиционных материалов, нетканых материалов, строительных материалов, утеплителей и топливных элементов (пеллет), выращивания грибов, компонентов удобрений. Существует более высокий передел переработки целлюлозы в КМЦ – получение микрокристаллической целлюлозы.

#### **Стратегия развития проекта**

Стратегия развития проекта разрабатывается и реализуется с учетом особенностей предлагаемой технологии.

На первом этапе в рамках инновационной фирмы предполагается отработать промышленную технологию производства льняной целлюлозы из низкосортного короткого волокна и отходов льнопереработки в рамках пилотного производства. По достижении запланированных результатов операционной деятельности проекту целесообразно придать статус

пилотного проекта (двухлетний период).

На втором этапе инновационная фирма выходит с предложением о включении в Стратегию комплексного развития льняной отрасли РФ по включению данного проекта в качестве пилотного производства для его апробации и тиражирования в рамках отрасли (подотрасли). В практическом плане это предполагает установку и размещение при действующих льнозаводах, льнокомбинатах, пеньковых фабриках, имеющих проблемы с утилизацией низкосортного сырья и отходов переработки, или в местах большого скопления такого сырья и отходов, пилотных производств с промышленной технологией их утилизации и переработки (2014 год).

На третьем этапе инновационная фирма начинает тиражирование пилотного производства в рамках осуществления инжиниринговых услуг:

- оценка качественных характеристик местного исходного сырья и отходов применительно к той или иной производственной площадке;
- расчет технико-экономического обоснования размещения пилотного производства и отработанной технологии с учетом условий той или иной производственной площадки (инфраструктура, инженерные сети, энергетика, очистные сооружения, здания и сооружения, наличие квалифицированных трудовых ресурсов и т. д.);
- адаптация отработанной технологии под местное сырье;
- проектирование пилотного производства;
- согласование проекта в надзорных инстанциях;
- заказ, доставка, монтаж, пуско-наладка оборудования;
- обучение и подготовка персонала пилотного производства;
- запуск пилотного производства, авторский надзор и сопровождение технологических процессов (период 2014–2016 гг. и далее).

Предполагается, что при осуществлении инжиниринговых услуг инновационная фирма сохраняет за собой все «ноу-хау» по отработанной технологии и постоянно их дорабатывает и совершенствует. Это относится также и к формированию заказов на поставку того или иного оборудования, включая специальное оборудование или оснастку.

На четвертом этапе (период конец 2015 года – начало 2016 года) инновационная фирма проводит необходимые уточнения в реализации стратегии развития проекта и приступает к подготовке запланированного выхода инвесторов из проекта:

- вариант выкупа доли инвесторов в проекте в соответствии с предложенным в начале реализации проекта опциона со стороны заявителей предлагаемой технологии (разработчиков и

владельцев интеллектуальной собственности);

- вариант приобретения доли инвесторов сторонними лицами, заинтересованными в бизнесе данной фирмы;

- вариант продажи «раскрученной» инновационной фирмы путем проведения дополнительной эмиссии акций фирмы. Распределение полученной прибыли пропорционально долям учредителей фирмы.

На всех этапах реализации стратегии развития проекта инновационная фирма активно расширяет объемы продаж, рынки сбыта производимой продукции и отработанной технологии, прилагает все усилия для максимального достижения цели проекта.

#### **План реализации проекта**

План реализации проекта охватывает пятилетний период с 2012 по 2016 год и состоит из следующих этапов:

1. Создание инновационной фирмы, уставный капитал которой сформирован в виде интеллектуальной собственности (патенты, изобретения, «ноу-хау», научно-техническая документация, регламенты, сертификаты и др.) и финансовых средств инвесторов.

2. Подбор производственной площадки, оформление имущественно-правовых вопросов в отношении указанной площадки применительно к инновационной фирме и проекту. Согласование с органами местной администрации и инженерными службами вопросов инфраструктуры (энергетика, связь, очистные сооружения, подъездные пути и др.), административных и производственных зданий и сооружений.

3. Предпроектные и проектные работы.

4. Заказ и приобретение необходимого технологического оборудования.

5. Доставка и монтаж заказанного технологического оборудования.

6. Формирование административно-управленческого и производственного персонала, заключение трудовых договоров и контрактов.

7. Пусконаладочные работы и закупка сырья на первый период работы фирмы.

8. Заключение договоров, соглашений, протоколов о намерениях на поставку производимой продукции. Развитие маркетинга фирмы.

9. Отработка предлагаемой промышленной технологии.

10. Формирование устойчивой системы поставок сырья и сбыта производимой продукции. Начало реализации плана по продажам.

11. Реклама по продвижению и тиражированию отработанной промышленной технологии на коммерческой основе заинтересованным потребителям; расширение инженеринговой деятельности фирмы.

12. Полная комплектация штатного персо-

нала фирмы.

13. Выход фирмы и, соответственно, проекта на запланированные максимальные показатели производственного плана и плана по продажам.

14. Реализация этапа выхода инвесторов из проекта.

#### **Состояние сектора применимости продукции**

Предприятия, производящие специзделия, заинтересованы в ежегодных поставках льняной целлюлозы для нитрации на сумму не менее 6 млрд. руб., медицинская и пищевая промышленность – на сумму не менее 1 млрд. руб., потребители новых композиционных материалов – на 60 млн. руб.

Внутренние потребности России в медицинской вате в настоящее время удовлетворены на 36%, недостаток компенсируется импортом. Несмотря на действующие производства существует острый дефицит в медицинской вате высокого качества.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) востребована в связи с подъемом развития нефтегазодобычи в РФ в части использования в больших объемах при осуществлении буровых работ.

Вторым по потенциальному потреблению КМЦ является строительный сектор, активно использующий данный продукт в виде различных стабилизаторов, клеев, для изготовления электродов и др.

КМЦ активно потребляется также при получении микрокристаллической целлюлозы, объемы потребления которой постоянно увеличиваются в связи с применением в качестве пищевых добавок и наполнителей.

Белково-углеводные корма для животных на растительной основе обладают очень хорошими перспективами по потенциальным потребителям: животноводческим откормочным комплексам, звероводческим и рыбоводческим хозяйствам, запросами крупных оптовиков в связи с резко ухудшившейся ситуацией с производством кормов после засухи 2010 года. Многие хозяйства в настоящее время вынуждены импортировать корма по завышенным ценам. В противном случае речь идет о преждевременном забое скота.

Благоприятная рыночная ситуация позволит быстро окупить затраты по формированию участка по производству кормов из льняной костры и сформировать устойчивую сбытовую сеть на пятилетнюю перспективу.

#### **Основные интегральные показатели проекта**

Общий объем инвестиционных вложений в проект оценивается в 120 млн. руб., в том числе инвесторы – 100 млн. руб. (83.33%) – в виде денежных средств, 20 млн. руб. (16.67%) –

заявители – в виде интеллектуальной собственности и части необходимого лабораторного и технологического оборудования.

Проект предлагается реализовать в рамках вновь создаваемой инновационной фирмы с минимальным уставным капиталом (например, 10 тыс. руб.). Далее выполняется независимая оценка интеллектуальной собственности, вносимой в качестве вклада в уставный фонд со стороны заявителей проекта, определяется объем инвестиций. Соответственно, структура управления фирмой и принятие решений будет формироваться с учетом размеров долей участников.

Финансовая модель – дефлированная, основана на прямом методе расчетов. Инвестиции – 100 млн. руб. в 2012 году. На конец 2015 года: выручка от продаж – 368.2 млн. руб., чистый денежный поток – 258.5 млн. руб., дисконтированный денежный поток (при ставке 20%) – 170.2 млн. руб., чистая дисконтированная прибыль – 66.5 млн. руб. Чистая дисконтированная прибыль за 4 года реализации проекта – 170.2 млн. руб. Срок окупаемости проекта – 4 года с момента инвестирования. NPV для инвесторов (при 20%) – 70.2 млн. руб. IRR – 53%. Мультипликатор – 2.59. Расчетная стоимость фирмы на 5-й год при выходе инвесторов из проекта – 574.5 млн. руб.

Проект рассматривается как пилотный и предполагается к реализации на базе одной из действующих пеньковых фабрик (льнозаводов), либо льносеющих хозяйств.

Основная прибыль проекта может быть получена как от реализации производимой продукции, так и от продажи сертифицированных технологий и тиражирования пилотного производства в Костромской, Саратовской, Тверской, Владимирской, Курганской и других областях, Краснодарском и Ставропольском краях, а также за рубежом России.

Параллельно может возникнуть прибыль от продажи (тиражирования) отработанной в рамках пилотного проекта промышленной технологии (расчетно – около 300 млн. руб.).

#### **4. Соответствие технологии, предлагаемой к реализации в рамках инновационного проекта, двенадцати основным принципам зеленой химии**

Анализ на соответствие предлагаемой технологии двенадцати основным принципам зеленой химии [1] выполнен к.э.н. Дюкаревым В.А. при участии одного из разработчиков технологии – к.т.н. Кочарова С.А. (табл. 3).

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Предлагаемая технология полностью соответствует критериям и принципам зеленой химии.
2. Технология может быть отработана и

внедрена в промышленное производство на основании проектного похода путем создания инновационной фирмы.

3. Результаты технико-экономического обоснования проекта «Льняная целлюлоза», а также интегральные показатели проекта свидетельствуют о перспективности и высокой рентабельности предлагаемой технологии, ее эколого-экономическом аспекте.

4. Реализация проекта в качестве пилотного на одном из предприятий переработки лубяных культур позволит не только отработать промышленную технологию, но и послужить отправной точкой для перевооружения и переснащения всей подотрасли комплексной переработки льна или конопли.

5. Комплексное перевооружение и переснащение отрасли, в свою очередь, создаст новые производственные мощности по созданию технологического оборудования и линий, новых рабочих мест, затронет вопросы импортозамещения, рационального использования растительного сырья, создания эффективной альтернативы использованию хлопка и древесины.

6. Предлагаемая технология может явиться одним из направлений в деятельности МИТХТ по формированию кластера «Зеленая химия», методологического подхода в вопросах экологической безопасности химических исследований, работ и процессов. В этом отношении зеленая химия схожа с инноватикой, пронизывающей многие отрасли знаний.

7. Реализация указанного проекта может представлять практический интерес для МИТХТ и других технологических вузов химического профиля с участием, например, Российской венчурной компании в лице Биофонда, а также инвестиционных фондов, ориентированных на внедрение прогрессивных технологий с целью структурных преобразований в отраслях (подотраслях) российской экономики, обеспечения национальных интересов по импортозамещению стратегически важных источников растительного сырья и продуктов их переработки.

8. Перспективы проекта с учетом имеющейся интеллектуальной собственности и накопленного опыта связаны с комплексной переработкой не только стебля и волокна льна, но и технической конопли, переработкой льняного (конопляного) семени с целью получения высококачественного масла как пищевого, так и медицинского назначения, а также полной переработки льняного (конопляного) шрота в различного рода биологические и пищевые добавки. Включение направления по комплексной переработке семян в состав предлагаемой технологии повышает эффективность ее внедрения как минимум на 50%.

Таблица 3. Соответствие предлагаемой технологии двенадцати принципам зеленой химии.

№ п/п	Содержание принципа	Соответствие предлагаемой технологии конкретному принципу	Примечание
1	Лучше предотвратить потери, чем перерабатывать и чистить остатки	Предлагаемый пакет технологий предполагает полную переработку стебля лубяных культур, включая древообразную часть стебля (в настоящее время используется как топливо или поступает в отвалы), а также низкосортного волокна, экономическая эффективность использования которого может быть существенно повышена за счет выпуска рентабельной продукции.	Указанная технология позволит утилизировать стебли масличных культур, которые сжигаются на полях.
2	Методы синтеза надо выбирать таким образом, чтобы все материалы, использованные в процессе, были максимально переведены в конечный продукт.	Суммарная конверсия растительного сырья и химических материалов в конечный продукт составляет 60-70%.	При производстве аналогичной продукции из древесины этот показатель не превышает 40%.
3	Методы синтеза надо выбирать так, чтобы используемые и синтезируемые вещества были как можно менее вредными для человека и окружающей среды.	Используемое сырье является природным растительным продуктом и не наносит вред человеку и окружающей среде. Используются нетоксичные химические материалы, которые полностью разлагаются с выделением опять же нетоксичных продуктов или нейтрализуются.	
4	Создавая новые химические продукты, надо стараться сохранить эффективность работы, достигнутую ранее, при этом токсичность должна уменьшаться.	При производстве продукции используются нетоксичные продукты, их эффективность и реакционная способность повышаются за счет современных физических методов. При этом токсичность устраняется.	Токсичность устраняется за счет отказа от хлорсодержащих окислителей.
5	Вспомогательные вещества при производстве, такие, как растворители или разделяющие агенты, лучше не использовать совсем, а если это невозможно, их использование должно быть безвредным.	Не используются	
6	Обязательно следует учитывать энергетические затраты и их влияние на окружающую среду и стоимость продукта. Синтез по возможности надо проводить при температуре, близкой к температуре окружающей среды, и при атмосферном давлении.	Энергетические затраты (температура, давление) минимизируются за счет низкоэнергоемких физических методов интенсификации химических и технологических процессов.	
7	Исходные и расходные материалы должны быть возобновляемыми во всех случаях, когда это технически и экономически выгодно.	Исходные и расходные материалы возобновляемы.	
8	Где возможно, надо избегать получения промежуточных продуктов.	При обработке сырья используются только одностадийные процессы.	
9	Всегда следует отдавать предпочтение каталитическим процессам.	Катализаторы не используются в связи со сложностью очистки от них сточных вод.	
10	Химический продукт должен быть таким, чтобы после его использования он не оставался в окружающей среде, а разлагался на безопасные продукты.	Используемые химические материалы – нетоксичны и полностью разлагаются с выделением нетоксичных продуктов или с тем же результатом нейтрализуются.	
11	Нужно развивать аналитические методики, чтобы можно было следить в реальном времени за образованием опасных продуктов.	Методики контроля технологического процесса и параметров продукции – стандартные. Оборудование – промышленное.	
12	Вещества и формы, используемые в химических процессах, нужно выбирать таким образом, чтобы риск химической опасности, включая утечки, взрыв и пожар, были минимальными.	Взрыво- и пожароопасные вещества не используются. Химические соединения используются при невысоких концентрациях, и утечка реакционных растворов легко устраняются.	

**ЛИТЕРАТУРА:**

1. Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice. – New York: Oxford University Press, 1998. P. 30.
2. Дюкарев В.А. КП НТП СЭВ: проектный подход // Проблемы теории и практики управления. 1988. № 1. С. 61–65.
3. Дюкарев В.А. Венчурный капитал и инновации. – М.: ЦИСН, 1999. 128 с.
4. Бизнес-план и краткое ТЭО инновационного проекта «Льняная целлюлоза». – М.: ООО «РИКО-КОНСАЛТИНГ», 2011. 80 с.
5. Пивень Т.В., Ходырев В.И. О влиянии спутников целлюлозы льна на его стойкость к микробиологическому разрушению // Химия древесины. 1988. № 1. С. 106–111.

## РЕШЕНИЕ ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ В РАМКАХ СИСТЕМНОГО ПОДХОДА К УПРАВЛЕНИЮ ХИМИЧЕСКИМ ПРЕДПРИЯТИЕМ

С.А. Панова, профессор, Р.Ю. Тарасенко, аспирант  
кафедра Информационных технологий МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
e-mail: rutarasenko@gmail.com

Отсутствие интегрированных систем принятия решений на предприятиях химического комплекса создает значительные препятствия в развитии отрасли. Создание интегрированных систем принятия решений позволит значительно нарастить темпы модернизации и контроля процессов на предприятии, а также создаст дополнительные конкурентные преимущества для комплекса в целом.

*The absence of integrated decision making systems on the enterprises of the chemical complex creates significant obstacles in the development of the industry sector. The development of integrated decision making systems will significantly enhance the pace of modernization and control of the processes in enterprises and will create additional competitive advantages for the complex as a whole.*

**Ключевые слова:** интегрированная система управления, химический комплекс, системная проблема, развитие химического комплекса, решение системных проблем.

**Key words:** integrated management systems, chemical complex, systemic problem, development of chemical complex, solving systemic problems.

Химический комплекс России сегодня переживает не самые лучшие времена, а темпы его модернизации остаются попрежнему низкими. Доля производства инновационных материалов на предприятиях химической промышленности в 2-3 раза ниже, чем в развитых странах. При этом большая часть продукции, производится по устаревшим и экологически опасным технологиям, что приводит к дополнительным эколого-экономическим издержкам и ухудшению экологической ситуации в регионах страны. Менее 20% предприятий химического комплекса в своей деятельности используют экологически ориентированные инновационные разработки, при этом часто это может быть лишь одна из стадий в технологической цепи производства.

Экологически ориентированная инновационная деятельность является одним из важных инструментов повышения конкурентоспособности, и не вызывает сомнений, что будущее предприятий химического комплекса связано с инновациями по выпуску продукции, которая будет определяться более низкой ценой, причем производство продукции будет экологически безопасным. Но решение эколого-экономических проблем химических предприятий России значительно затрудняется тем, что до сих пор при управлении ими не уделяется внимания взаимосвязанности таких факторов как цена продукции и безопасность ее производства. Следует отметить, что рекомендации по учету их взаимосвязанности в управлении предприятием содержит стандарт ISO 9000 [1]. В частности, в стандарте определен такой принцип управления, как принятие решений, основанное на комплексе экономических и экологических показателей для оперативного контроля за состоянием производства и оценки

его издержек. Управление качеством продукции во взаимосвязи с безопасным природопользованием рекомендуют международные стандарты ISO серии 14000 [2]. Предлагаемая система управления интегрирует в себя такие элементы, как обеспечение безопасности производства продукции и соответствующие требования при взаимодействии с поставщиками, специальные курсы обучения сотрудников предприятия и способы их мотивации. Международные стандарты ISO серий 9000 и 14000 связаны с системой TQM, которая также акцентирует внимание руководителей предприятий на таких аспектах как экологическая безопасность, ресурсосбережение, взаимоотношение с персоналом с позиции гуманистической психологии и влияния деятельности организации на благополучие поколений. Система управления предприятием при этом должна учитывать и требования по минимизации экологически негативных внешних воздействий (экстерналий).

Для оценки реализованности названных аспектов управления должна служить система показателей, отвечающая принципам стандарта ISO, а позитивным итогом управления предприятием должны считаться оптимально сбалансированные экологические, экономические и социальные результаты деятельности предприятия, определяемые на основе специальных показателей. Для этого моделью может служить BSC, где эффективность управления деятельностью предприятия определяется комплексом финансовых и нефинансовых показателей. Предприятие, внедрившее этот комплекс показателей, получает «систему координат» и для оперативного управления, и для долгосрочной стратегии устойчивого развития, и дает возможность оценивать эффективность управления на предприятии в аспекте бизнес-процесса [3].

Таким образом, можно сделать вывод, что согласно международным стандартам такие составляющие, как безопасность технологических процессов и охрана окружающей среды, а также отношения с персоналом должны быть скоординированы единой системой управления предприятием. Все элементы этой системы взаимосвязаны и при решении эколого-экономических проблем рассматриваются комплексно. Но рекомендации вышеупомянутых международных стандартов носят общий характер. Для конкретных случаев производства в условиях конкретной страны эти рекомендации должны иметь свои качественные и количественные параметры в виде набора показателей, советующих конкретным отраслевым и природным условиям, а также и требованиям регионов, принявших предприятие к размещению. Причем, реализация рекомендаций требует наличия в стране институциональной основы для перехода к экологически устойчивому развитию.

Работа в этом направлении во многих странах ведется уже не одно десятилетие. Еще в 1992 г. в Рио-де-Жанейро (Бразилия), а затем и в 2002 г. в Йоханнесбурге (ЮАР) при разработке концепции экологически устойчивого развития было предложено использовать сочетание социальной, экологической и экономической политики для решения взаимосвязанных проблем, дестабилизирующих развитие на уровне микро-, макро- и мегаэкономики. За прошедшие годы во многих странах содержание концепции такого устойчивого развития было конкретизировано, институционально оформлено и принято к исполнению. Прежде всего, это касалось сфер повышенного экологического риска, к которым относятся химические предприятия.

В России до сих пор отсутствует институциональная база перехода к экологически устойчивому развитию. Поэтому в нашей стране остается проблемой для предприятий переход к интегрированной системе управления, которая к тому же требует не только соответствующей институциональной системы и набора разработанных интегральных показателей, но и организационной работы по созданию на предприятиях базы данных относительно экологических, материально-технических, трудовых ресурсов, а также всех стадий жизненных циклов производимой продукции с учетом утилизации отходов не только ее производства, но и потребления. [4]. Без этого невозможно требовать решения взаимосвязанных эколого-экономических проблем в процессе управления на химическом предприятии, что сказывается негативно и на деятельности предприятий и их влиянии на среду. При этом российскими авторами многократно было до-

казано, что внедрение интегрированной системы управления на химических предприятиях:

- обеспечит позитивный социолого-экономический эффект;
- позволит снизить эколого-экономические издержки, в том числе на ликвидацию негативных последствий принятия ошибочных управленческих решений;
- позволит предприятиям выйти на уровень признания как элемента «зеленой» экономики.

Технологии самой интеграции систем управления могут быть различными:

- интеграция может начинаться с самого начала, когда все подсистемы управления на предприятии изначально объединяются в единый комплекс одновременно;
- подсистемы управления сначала развиваются независимо, а затем интегрируются;
- введение новых аспектов в уже существующие подсистемы управления;
- создание аддитивных моделей интегральных систем управления, когда к системе управления качеством (ГОСТ Р ИСО 9000-2001), выполняющей функции базовой системы, последовательно добавляются подсистемы управления другими сторонами деятельности предприятия.

Система, объединяющая в единое целое различные подсистемы управления деятельностью предприятия (качество продукции, экономические издержки, экологическая безопасность производства, работа с персоналом и т.д.) и сертифицированная на соответствие международным стандартам будет способствовать переходу к эколого-экономически устойчивому развитию. [5] Такие системы управления предприятием к настоящему времени доказали свою эффективность во всех странах, где программы по выходу из экономического кризиса, начавшегося в 2008 году, ориентируют на внедрение «чистого» производства. Например, Европейский союз направил значительную долю ресурсов антикризисных мер на переход к «зеленой» экономике, который стал осуществляться посредством интегрированного подхода к управлению на уровне микро- и макроэкономики. В 2011 году Южная Корея стала лидером в реализации программ «зеленой» экономики, позволившей ей решить сразу комплекс взаимосвязанных социальных, экономических и экологических проблем. Во многих странах решение проблем «зеленой» экономики происходит в рамках экологически ориентированных инновационных систем, которые направлены на взаимодействие между государством, бизнесом, исследовательскими организациями и учебными заведениями.

Проблемам экологизации инновационной политики в России посвящены многие публикации. Однако в них, к сожалению, не находят отражения вопросы *взаимосвязанности* социальных, экологических и экономических проблем, требующих перехода к многоотраслевой - диверсифицированной – экономике, и не показывается т.о., что в противном случае на уровне макроэкономики возникает тормоз для решения эколого-экономических проблем на уровне предприятий. И, главное, не акцентируется вопрос о том, что основным тормозом их решения остается отсутствие экологизированных отношений собственности на природные ресурсы, инвестиций, кредитов, которые должны определять условия лицензирования любой деятельности в сфере природопользования.

Работа в этом направлении требует особого внимания т.к. система экологически ориентированных институтов должна строиться с учетом многообразия ее участников, включающих коммерческие и некоммерческие, государственные и негосударственные, межгосударственные и надгосударственные организации [6]. Без экологизации системы общеэкономических институтов решение эколого-экономических проблем в России на уровне отдельного предприятия остается неосуществимым, и нерешенность эколого-экономических проблем предприятий химического комплекса будет попрежнему негативно влиять на состояние окружающей среды, экономики и здоровья российского общества.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. ГОСТ Р ИСО 9001-2001. Системы менеджмента качества. Требования. – М.: Госстандарт России, 2001. 35 с.
2. ГОСТ Р ИСО 14004-98. Система управления окружающей средой. Общие руководящие указания по принципам, системам и средствам обеспечения функционирования. – М.: изд. Стандартов, 1998. 24с.
3. Гусева Т.В. Интеграция как закономерный этап развития систем менеджмента // Менеджмент в России и за рубежом. 2003. № 5. С. 75–86.
4. Александров Д.В., Костров А.В., Макаров Р.И., Хорошева Е.Р. Методы и модели информационного менеджмента: Учебное пособие. – М.: Финансы и статистика, 2007. 336 с.
5. Свиткин М.З. Интегрированные системы менеджмента // Стандарты и качество. 2004. № 2. С. 12–19.
6. Дорофеев К.Н., Сухорукова С.М., Панова С.А.. Социо-эколого-экономическая политика внедрения химико-технологических инноваций // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 1. С. 82–83.

## РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОПЫЛЕВОГО ПОТОКА В ЦЕНТРОБЕЖНО-ИНЕРЦИОННОМ ПЫЛЕУЛОВИТЕЛЕ С ПОЗИЦИЙ ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКОГО ПОДХОДА

Я.В. Чистяков, аспирант, А.А. Махнин, доцент, \*А.В. Невский, профессор

Ярославский государственный технический университет

\*Ивановский государственный химико-технологический университет

e-mail: nevsky@isuct.ru

**Предложены методические принципы описания процесса сепарации (выделения) твердых частиц из воздушного потока, поступающих в зону разделения - пространство, в котором происходит отделение твердых частиц от воздушного потока с целью разработки конструкции высокоэффективного с позиций эколого-экономического подхода центробежно-инерционного пылеуловителя-классификатора.**

*A methodology of designing an ecological-economic high-performance centrifugal inertial dust catcher-classifier is proposed allowing a description of the separation of solid particles from an air flow. The particles enter the separation zone – a space where their separation from the air flow occurs.*

**Ключевые слова:** эколого-экономический подход, сепарация, твердые частицы, пылеуловитель.

**Key words:** ecological-economic approach, separation, solid particles, dust catcher.

В современных условиях важнейшими рычагами повышения эффективности предприятий различного профиля должны стать: внедрение в производство энергоресурсосберегающих химико-технологических систем, организация замкнутых оборотных циклов, комплексная переработка и утилизация вещества и энергии технологических потоков. Это позволит решить вопросы рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды в целом. В этой связи представляют интерес разработка и развитие методических принципов проектирования энергоресурсосберегающих производств на основе изучения физико-химической сути технологических процессов, их эколого-технологического анализа и синтеза, разработка конструкций инновационного высокоэффективного оборудования [1–4].

Составной частью решения данной проблемы является создание методик проектирования систем сепарации и очистки загрязненного воздуха нового поколения с высокими техническими характеристиками. При этом перед разработчиками возникают серьезные проблемы, основными из которых являются обеспечение высокой эффективности функционирования оборудования сепарации и очистки при уменьшении его себестоимости, снижения негативных воздействий на окружающую среду и другие. Выбор проектных параметров установок данного класса, используя традиционные математические модели и методы проектирования, не представляется возможным. Например, определение характеристик, обеспечивающих заданную степень сепарации и классификации фракций при высокой производительности, связано с необходимостью решения задач газодинамики в условиях высоких скоростей закрученных потоков, многокомпонентности и многофазности, наличия турбу-

лентности и рециркуляционных течений в полостях сложной формы. Серьезной проблемой также являются объективные временные и материальные ограничения при создании и отработке новых конструкций. Все это вызывает необходимость проведения проектирования новых конструктивных узлов перспективных установок с высокими техническими характеристиками на базе новых методических принципов разработки, в основу которой должна быть положена многофункциональная интегрированная система высокоинформационных математических моделей, реализуемая в отечественных программных комплексах, открытых для развития [5, 6]. Широко известны и хорошо себя зарекомендовали универсальные наукоёмкие программные САЕ-систем для решения общетехнических задач (например, ANSYS/CFX, CosmosFloWorks, FlowVision и другие), однако разработка специальных функций, необходимых для учета особенностей процессов в рассматриваемых объектах, требует открытого доступа к программному коду таких коммерческих программных систем, что затрудняет их использование. Следует также отметить высокую стоимость их эксплуатации. Это подтверждает необходимость разработки прикладных систем адекватных физических и математических моделей процессов гетерогенной газодинамики, происходящих в центробежных сепараторах (пылеуловителях), и построения специализированного программно-вычислительного комплекса для их реализации, позволяющего учесть функциональные особенности данного класса объектов и предназначенного к использованию в проектной практике на отраслевых предприятиях. Для обеспечения достоверности прогнозирования, сравнимой с той, что дает физический эксперимент, использованы высокоинформа-

тивные модели, учитывающие с приемлемой точностью не только основные закономерности процессов, но и специфические для сепараторов (пылеуловителей) условия работы, осложняющие эти процессы. Актуальность рассматриваемой проблемы обусловлена двумя причинами: во-первых, крайней необходимостью проектирования подобных аппаратов для развития отрасли в части создания более совершенных и конкурентно-способных образцов техники, и во-вторых, насущностью проблемы в свете развития научного потенциала отрасли.

Основная часть воздушного сепаратора (пылеуловителя) – зона сепарации (зона разделения), т.е. пространство, в котором происходит отделение твердых частиц от воздушного потока, а также разделение различных фракций, обеспечиваемое различием их инерционных свойств. Назначение центробежно-инерционного сепаратора (рис. 1) – отделение пыли от воздуха. Это происходит в результате действия двух факторов – ее оседания на стенки корпуса под действием центробежной силы во вращающемся потоке, и за счет отставания более инерционных частиц конденсированной фазы (К-фазы) от газа при развороте потока. При дальнейшем после разворота потока движении отделенных частиц пыли их скорость резко падает за счет увеличения сечения воздуховода, вследствие чего они выпадают под действием сил тяжести в приемное устройство.

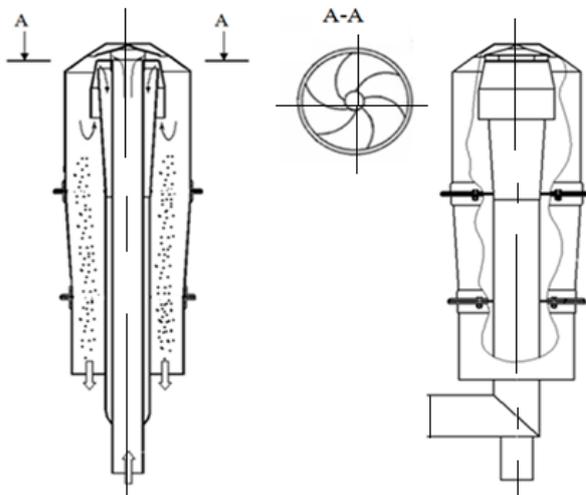


Рис. 1. Схема центробежно-инерционного сепаратора, (стрелками указано направление движения газового потока и частиц).

В центробежно-инерционном сепараторе-классификаторе (рис. 2) имеют место два явления. Во-первых, происходит отделение пыли от воздуха, как и в первом случае, а во-вторых, осуществляется отделение крупной фракции от мелкой. Разделение частиц разного размера происходит в зоне Б. Здесь поток разгоняется на специальных выступах обтекаемой формы, отклоняясь от поверхности стенки (рис. 3).

Двигаясь после среза выступа мелкая фракция, увлекаемая потоком, пролетает зону щелей, не успевая осесть в пылесборник крупной фракции, а крупные, более тяжелые частицы, вследствие более быстрого оседания под действием центробежной силы во вращающемся потоке, попадают в щелевое отверстие пылесборника.

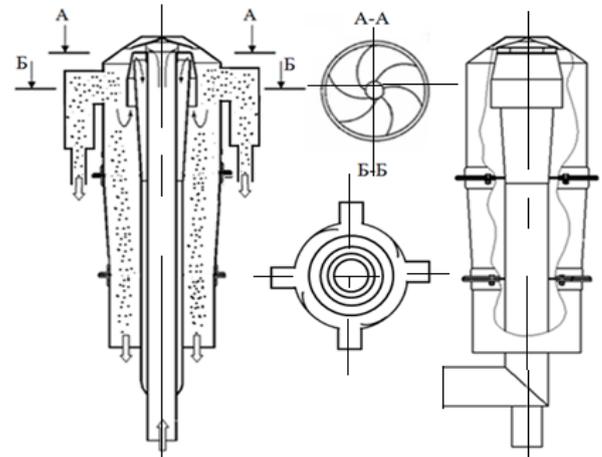


Рис. 2. Схема центробежно-инерционного сепаратора с классификацией (стрелками указано направление движения газового потока и частиц).

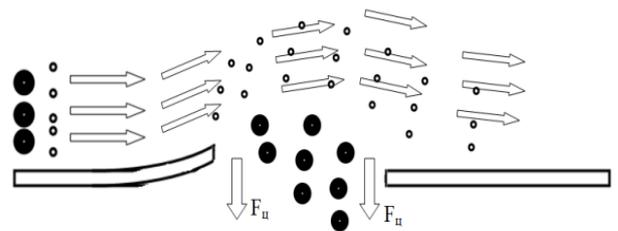


Рис. 3. Схема движения потока в зоне разделения частиц.

Для определения таких параметров конструкции сепаратора, как геометрия направляющих каналов, скорости вращения, а так же размеров отклоняющего выступа и щелевого пылесборника, необходимо проведение численного эксперимента по исследованию протекающих процессов.

Для теоретического моделирования процесса сепарации сформулируем его математическую модель, ориентированную на численные методы решения. Для теоретического решения такой сложной задачи, как исследование течения многофазных потоков в конструкциях пылеуловителей, возникает необходимость решения нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных или интегральных уравнений. Причем область изменения исходных функций настолько широка, что обычные методы аналитического исследования здесь в общем случае не могут быть использованы для получения полного решения задачи. В связи с этим численный эксперимент приобретает в данной области механики важное значение в комплексе с традиционным физическим

экспериментом. При этом важный принцип использования получаемых математических результатов в данном направлении состоит также в анализе физики явления и проясняет качественную картину, с помощью которой проверяется и уточняется постановка задачи.

Двухфазное рабочее тело отличается от однофазного («чистого газа») наличием в газовом потоке достаточно мелких твердых или жидких частиц различных форм и размеров, обменивающихся с газом кинетической энергией. Механизм движения двухфазных сред состоит в увлечении конденсированных частиц аэродинамическими силами со стороны газового потока. При движении двухфазного потока наблюдается неравномерность состава, связанная как с его исходным составом, так и с перераспределением частиц в связи с различием скоростей. В общем случае при течении двухфазного рабочего вещества наблюдается разность скоростей газа и частиц.

Поведение частицы, находящейся в движущейся среде внутри зоны сепарации, определяется следующими силами [7]:

- аэродинамические силы, воздействующие на поверхность частицы К-фазы со стороны газового потока (сила аэродинамического сопротивления, сила вязкого трения, сила Архимеда, сила присоединенной массы), проявляющихся лишь при наличии разности скоростей между газом и частицами;

- массовые силы, действующие на частицу: (сила тяжести и центробежная сила, обусловленная вращением потока);

- силы, действующие между отдельными твердыми частицами (силы от взаимных столкновений; силы трения; силы сцепления).

При выводе уравнений, описывающих движение двухфазного рабочего вещества в рассматриваемых объектах, примем следующие допущения.

Объемная доля К-фазы в рассматриваемых процессах невелика, в связи с чем соударениями частиц пренебрегаем [8, 9].

Гидродинамические силы, действующие на движущуюся частицу, учитываются посредством коэффициента аэродинамического сопротивления  $C_D$ , который учитывает ее размеры и форму. В том случае, когда частицы имеют различные размеры и формы, их необходимо разбить на фракции, в каждую из которых входят частицы с одинаковыми параметрами. Подобное предположение можно считать достаточно обоснованным [9].

При выводе системы основных уравнений, описывающих движение двухфазного рабочего вещества (уравнение неразрывности, уравнение количества движения, уравнение энергии и уравнение состояния) поток частиц будем рассматривать в виде гипотетической сплошной

среды, взаимодействующей с газовой средой по законам взаимодействия частиц с газовым потоком. Анализ перечисленных сил с точки зрения их роли в процессе воздушной сепарации показывает, что доминирующими являются силы аэродинамического сопротивления и центробежные силы [10]. Влияние инерции присоединенной массы и Архимедовых сил мало, если речь идет о сепарации твердых частиц в дозвуковом газовом потоке. При невысоких концентрациях К-фазы интенсивность силового взаимодействия частицы с окружающим газом практически не зависит от присутствия соседних частиц в ближайшей окрестности. Пренебрежимо мало и непосредственное взаимодействие частиц друг с другом.

С учетом указанных особенностей сформулируем принципы создания математической модели процесса сепарации мелкодисперсной пыли в центробежно-инерционном пылеуловителе. В основу математической модели газодинамических процессов положим уравнения движения многофазного химически не реагирующего газа, при этом воспользуемся гипотезой сплошности всех совместно движущихся компонентов. В общем случае для такой физической среды в систему уравнений движения входят следующие величины: вектор скорости потока в данной точке; местные термодинамическое давление и температура; удельная внутренняя энергия смеси; плотность среды и некоторые другие величины, связанные с вышеперечисленными параметрами. Наиболее эффективной для инженерных расчетов и корректной математической моделью сплошной среды, на основании которой составлена система уравнений движения многофазной смеси, является модель, рассматривающая течение сплошной среды как «движение взаимопроникающих континуумов» [11]. Для замыкания системы используются законы взаимодействия фаз. Пространственные физические границы расчетной области течения газового потока подразделяются на следующие типы: непроницаемая стенка, открытые границы и ось симметрии. Для непроницаемых границ задаются условия прилипания, т.е. равенство нулю нормальной и касательной составляющих вектора скорости потока. Через открытые границы происходит конвективный перенос массы газа, К-фазы и соответствующие этим массам переносы импульса и энергии, поэтому на таких границах постановка граничных условий заключается в определении соответствующих параметров потока. На оси симметрии обеспечивается равенство нулю нормальных к оси составляющей скорости и градиентов термодинамических параметров.

Для расчета рассматриваемых течений применен численный метод, использующий схемы

расщепления метода крупных частиц [12], но реализованный на неравномерной сетке метода конечных элементов.

С помощью разработанной программы проведен численный эксперимент по исследованию

процесса сепарации мелкодисперсной пыли в центробежно-инерционном пылеуловителе. На рис. 4 представлены результаты численного моделирования установившегося газодинамического процесса в модельной установке.

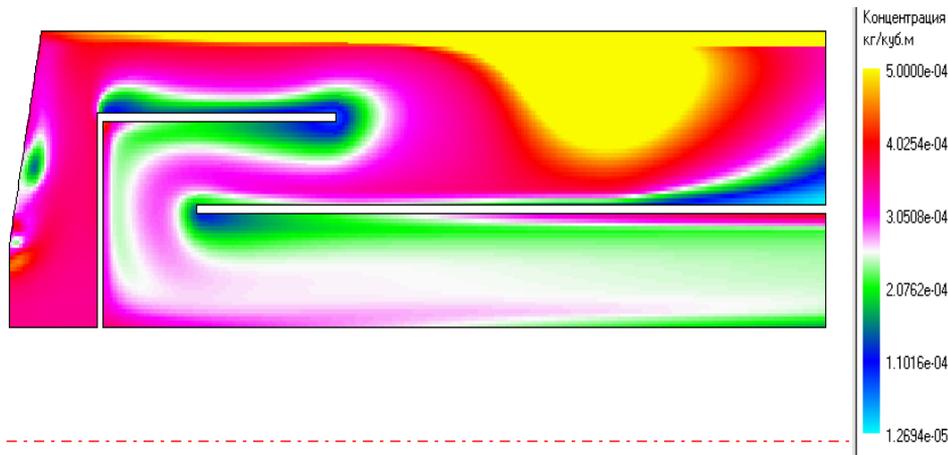


Рис. 4. Поле концентрации К-фазы в зоне сепарации для пыли плотностью 200 кг/м<sup>3</sup> с размером частиц 10 мкм.

На рис. 5 представлено сравнение теоретически рассчитанной степени очистки запыленного потока с экспериментальными данными для различных размеров частиц пыли плотностью 200 кг/м<sup>3</sup>.

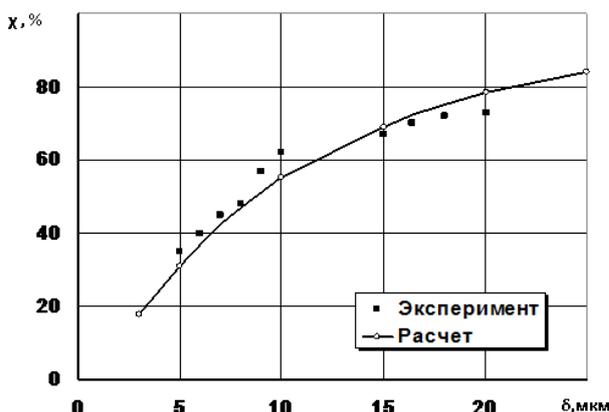


Рис. 5. Зависимость степени очистки  $\chi$  газового потока от размера частиц  $\delta$  для пыли плотностью 200 кг/м<sup>3</sup>.

Проведенный статистический анализ представленных результатов свидетельствует о хорошем соответствии результатов численного эксперимента по предлагаемой нами методике с данными натурального эксперимента. При этом следует отметить, что имеет место удовлетворительное согласование данных для различных параметров К-фазы и расходов потока через установку, что позволяет рекомендовать предлагаемые методические принципы для расчета и оптимизации высокоэффективных с точки зрения эколого-экономического подхода конструкций пылеуловителей.

Известно [1], что показатели эколого-экономической эффективности при проектировании технологического оборудования (особенно нового) используются для: 1) сравнительной оцен-

ки проектных вариантов; 2) предварительной оптимизации технологического оборудования; 3) оценки общей рентабельности функционирования технологического оборудования.

Так, по общепринятой методике в качестве обобщающего показателя экономической эффективности функционирования технологического оборудования используется приведенный доход [1]:

$$D_{\text{пр}} = \sum_{i=1}^n \Pi_i V_i - C - E_H K, \quad (1)$$

где:  $\Pi_i$  – отпускная цена на продукты ХТС, руб/ед;  $V_i$  – годовой объем выпуска и реализации продуктов ХТС;  $C$  – суммарные годовые эксплуатационные затраты, руб/год;  $E_H$  – нормативный коэффициент экономической эффективности капиталовложений, год<sup>-1</sup>;  $K$  – капитальные затраты на реализацию проекта (ввод в эксплуатацию технологического оборудования), руб.

Максимальный приведенный доход соответствует минимальным приведенным затратам, ПЗ:

$$ПЗ = C + E_H K \quad (2)$$

Для функционирования технологического оборудования необходимы затраты двух видов – постоянные и переменные. К постоянным затратам относят амортизационные отчисления, расходы на техническое обслуживание, налоги, оплату труда, страхование и т.д. Переменные затраты – это расходы на сырье и материалы, энергию, транспортировку, упаковку продукции, контроль качества продукции (в нашем случае, в том числе – очищаемый воздух, являющийся продуктом наряду с улавливаемой

К-фазой) и т. д.

Для большинства производственных систем, в том числе и для рассматриваемой в данной работе, максимальную долю затрат составляют затраты на сырье и энергию. В результате использования предлагаемой нами методики расчета и оптимизации работы высокоэффективных центробежных пылеуловителей существенно снижаются обе эти главные статьи расходов.

В нашем конкретном случае, в результате функционирования центробежного пылеуловителя будет иметь место: сокращение объемов забора свежего воздуха, уменьшение выброса загрязняющих веществ в атмосферу, выручка от реализации продуктов пылеулавливания. В этой связи предлагаем оценивать эколого-экономическую эффективность,  $\mathcal{E}$ , предлагаемых проектных решений по уравнению:

$$\mathcal{E} = D - ПЗ, \quad (3)$$

где:  $D$  – доход;  $ПЗ$  – приведенные затраты.

В свою очередь, доход в нашем случае целесообразно рассчитывать по уравнению:

$$D = \Delta П_{\text{свеж.в.}} + \Delta П_{\text{выбр..в.}} + \Delta П_{\text{загр.в-тв}} + V_{\text{реал.пр.}}, \quad (4)$$

где:  $\Delta П_{\text{свеж.в.}}$  – экономия на плате за забор свежего воздуха;  $\Delta П_{\text{выбр..в.}}$  – экономия на плате за выброс загрязненного воздуха;  $\Delta П_{\text{загр.в-тв}}$  – экономия на плате за выброс загрязняющих веществ в атмосферный воздух;  $V_{\text{реал.пр.}}$  – выручка от реализации продуктов разделения (очистки) загрязненных технологических воздушных потоков.

Приведенные затраты при этом рассчитываются по уравнению, аналогичному уравнению 2.

Предлагаемый эколого-экономический подход для конструирования пылеуловителей позволяет обеспечить высокую экономическую эффективность их функционирования за счет значительного сокращения: 1) объема потребления свежего воздуха, 2) объема выброса загрязненного воздуха, 3) массы загрязняющих веществ, выбрасываемых в атмосферный воздух; 4) за счет прибыли от реализации получаемых продуктов разделения (очистки) технологических воздушных потоков.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Невский А.В., Мешалкин В.П., Шарнин В.А. Анализ и синтез водных ресурсосберегающих химико-технологических систем. – М.: Наука, 2004. 212 с.
2. Осадчий Ю.П., Федосов С.В., Невский А.В., Блиничев В.Н., Усанова О.А. Энергоресурсосберегающие технологии на базе мембранного разделения отработанных растворов. // Экология и промышленность России. 2009. № 6. С. 44–45.
3. Лапшина А.В., Невский А.В., Аكوпова О.Б., Гуюмджян П.П. Применение дезинтегратора в экологизации различных производств // В сб. Проблемы экогеоинформационных систем. – Иваново: ИГАСА, 2000. Вып. 1. С. 67–71.
4. Лапшина А.В., Невский А.В., Гуюмджян П.П. Дезинтегратор-абсорбер // В сб. Проблемы экогеоинформационных систем. – Иваново: ИГАСА, 2001. Вып. 2. С. 66–73.
5. Подрезов А.В., Чистяков Я.В., Чичура Т.М., Володин Н.И., Журавлева Ю.Н. Очистка газов от мелкодисперсной пыли // Экология и промышленность России. 2004. № 11. С. 20–22.
6. Смирнов Д.Е., Володин Н.И., Сугак А.В., Горпинченко А.В. Математическая модель сепарации твердых частиц в пылеуловителе-классификаторе // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 2008. Т. 51. № 4. С. 75–76.
7. Нигматулин Р.И. Основы механики гетерогенных сред. – М.: Наука, 1978. 336 с.
8. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. – М.: Наука, 1973. 847 с.
9. Стернин Л.Е., Шрайбер А.А. Многофазные течения газов с частицами. – М.: Машиностроение, 1994. 320 с.
10. Белоцерковский О.М., Давыдов Ю.М. Метод крупных частиц в газовой динамике. – М.: Наука, 1982. 255 с.
11. Рахматулин Х.А. Основы газодинамики взаимопроникающих движений сжимаемых сред // Прикладная математика и механика. 1956. Т. 20. № 2. С. 184–185.
12. Белоцерковский О.М., Белоцерковский С.М., Давыдов Ю.М., Ништ М.И. Моделирование отрывных течений на ЭВМ. – М.: Научный совет по комплексной проблеме «Кибернетика» АН СССР, 1984. 122 с.

---

Вестник МИТХТ

---

Журнал выходит один раз в два месяца и публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Журнал основан в 2006 году. Учредителем журнала является Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова (МИТХТ).

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора (кандидата) наук.

---

● К публикации принимаются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по следующим разделам:

- Теоретические основы химической технологии
- Химия и технология органических веществ
- Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- Химия и технология неорганических материалов
- Математические методы и информационные технологии в химии и химической технологии
- Эколого-экономические проблемы химических технологий.

- С правилами для авторов можно ознакомиться по адресу: [www.mitht.ru/vestnik](http://www.mitht.ru/vestnik)
  - Электронная версия журнала выходит с февраля 2006 г.
  - Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не более чем через 4 месяца после поступления в редакцию.
  - Плата за публикации, в том числе с аспирантов, не взимается.
- 

Журнал в розничную продажу не поступает. Он распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по каталогу агентства «Роспечать», индекс **36924**. Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.