

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 40, номер 1, 2021

---

---

## Строение химических соединений, квантовая химия, спектроскопия

Волохов В.М., Зюбина Т.С., Волохов А.В., Амосова Е.С.,  
Варламов Д.А., Лемперт Д.Б., Яновский Л.С.

Квантовохимическое моделирование углеводородных соединений  
с высокой энтальпией образования

3

---

## Кинетика и механизм химических реакций, катализ

Левашов В.Ю., Козлов П.В., Быкова Н.Г., Забелинский И.Е.

Особенности излучения аргоновой плазмы на начальном этапе  
за фронтом ударной волны

16

---

## Горение, взрыв и ударные волны

Костин С.В., Кришеник П.М., Рогачев С.А.

Аккумуляция тепловой энергии при прохождении волны горения  
через фигурную преграду в безгазовой системе

24

Назин Г.М., Дубихин В.В., Далингер И.Л.,  
Казаков А.И., Набатова А.В.

Влияние полярности растворителя на скорость термического  
разложения нитропиразолов

30

Храповский В.Е., Ермолаев Б.С., Сулимов А.А.

Переход конвективного горения в низкоскоростную детонацию  
в низкопористой стехиометрической смеси перхлората аммония  
с полиметилметакрилатом в устройстве с отстрелом массы

37

---

## Химическая физика экологических процессов

Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Ковалева Н.Ю.,  
Сахарова Н.А., Шиянова К.А., Рошин А.В.

Исследование просачивания в грунт нефти и нефтепродуктов  
при их разливах

45

Громов В.Ф., Иким М.И., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И.

Краун-эфиры – селективные сорбенты радиоактивных и тяжелых металлов

55

Корчак В.Н., Быховский М.Я., Романов А.Н., Сильченкова О.Н.

Влияние УФ-облучения на протекание некаталитического окисления  
дибензотиофена в дибензотиофенсульфоне кислородом воздуха

69

---

## Химическая физика полимерных материалов

Муранов А.Н., Александров И.А., Капитанов А.В., Егоров С.Б.

Термокинетическая диаграмма отверждения хлорсодержащего  
эпоксидного связующего марки ЭХД–МД

73

---

## Динамика транспортных процессов

**Киселёв А.Ф., Лебедь И.В.**

Концепция хаотического искажения когерентных структур для интерпретации турбулентности. 1. Влияние неупорядоченных возмущений

---

79

Поправка к статье Голубкова Г.В., Маслова Т.А., Бычкова В.Л., Борчевкиной О.П., Адамсона С.О., Дьякова Ю.А., Лушникова А.А., Голубкова М.Г.  
“Атомарный кислород в E-слое ионосферы” (Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 47.)

---

---

90

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ С ВЫСОКОЙ ЭНТАЛЬПИЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ© 2021 г. В. М. Волохов<sup>1\*</sup>, Т. С. Зюбина<sup>1</sup>, А. В. Волохов<sup>1</sup>, Е. С. Амосова<sup>1</sup>,  
Д. А. Варламов<sup>1</sup>, Д. Б. Лемперт<sup>1</sup>, Л. С. Яновский<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия<sup>2</sup>Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова, Москва, Россия

\*E-mail: vvm@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 27.09.2019;

после доработки 13.11.2019;

принята в печать 20.12.2019

В настоящее время активно развиваются новые подходы к созданию перспективных ракетных топлив нового поколения, отвечающих повышенным требованиям к энергосодержанию их компонентов. Один из таких подходов — это компьютерный дизайн новых веществ, как правило, еще не синтезированных, но по различным соображениям перспективных для создания компонентов новых топлив. В данной работе исследуются термодинамические свойства ряда веществ, близких по строению 1,4-диэтилбензолу (ДЭБ)  $C_{10}H_6$ :  $C_{18}H_8$ ,  $C_{26}H_{10}$ ,  $C_{19}H_{10}$ ,  $C_{16}H_8$ . Были проведены квантовохимические расчеты термодинамических свойств с использованием программного комплекса Gaussian 09, который позволяет с высокой точностью получить энтальпии образования исследуемых веществ. В качестве основного метода расчета энтальпии образования молекул использовали комбинированный метод G4, входящий в состав Gaussian 09.

*Ключевые слова:* квантовохимические расчеты, высокоэнтальпийные вещества, энтальпия образования.

**DOI:** 10.31857/S0207401X21010131

## ВВЕДЕНИЕ

Основным параметром, характеризующим энергоемкость вещества, является энтальпия образования ( $\Delta H_f^\circ$ ) в том агрегатном состоянии, в котором исследуемое вещество намечено к применению. Эксплуатационные характеристики (удельный импульс топлив, дальность полета и другие) энергоемких соединений и композиций на их основе в широком диапазоне значений приблизительно линейно зависят от изменения  $\Delta H_f^\circ$ . Для получения наиболее достоверных результатов оценки перспективности того или иного соединения в энергетических составах различного назначения необходимо иметь как можно более точные величины  $\Delta H_f^\circ$  компонентов, особенно присутствующих в композиции в качестве основного вещества. Из экспериментальных методов определения ЭО в настоящее время практически единственным является сжигание вещества в калориметре: исследователи определяют удельную теплоту сгорания в кислороде, после чего рассчитывают ЭО. Калориметрическое измерение теплового эффекта на современном оборудовании осуществляется с высокой точностью при условии 100%-го сгорания вещества до воды, азота и  $CO_2$ . Часто наряду с азотом в продуктах сгорания образуются

и оксиды азота, что требует их количественного определения и ввода поправки на теплоту их образования. Самые прецизионные эксперименты обычно дают средние величины ЭО с точностью 40–50 кДж/кг. Такая точность определения величины ЭО при расчете скорости детонации, например, октогена, позволяет оценить ошибку в ~0.2%, что несущественно. При применении октогена в качестве компонента топлива с 50%-ным содержанием указанное отклонение в величине ЭО приводит к изменению величины удельного импульса на 0.4 с, что уже является значимым. При экспериментальном определении ЭО большой проблемой является и недостаточно высокая чистота вещества. При этом, как правило, заранее неизвестно, какие микропримеси присутствуют в образце и каково их количество. Наличие примеси 0.1% воды при калориметрическом измерении ЭО октогена позволяет оценить ошибку в 9.5 кДж/кг (ЭО октогена — 295.15 кДж/кг). Если загрязнением является вещество с большей удельной теплотой сгорания, чем октоген, например, бензол, то каждый 0.1% примеси бензола повысит ЭО на 32.3 кДж/кг.

Приведенные выше примеры свидетельствуют о важности применения прямых методов расчета энергетических и термодинамических параметров высокоэнергетических веществ, таких как кван-

товохимические расчеты на основе *ab initio* подходов. Кроме того, квантовохимические методы позволяют осуществлять компьютерный дизайн и с высокой точностью рассчитывать предполагаемые термодинамические параметры гипотетических, еще не синтезированных соединений. Это дает возможность существенно сузить круг веществ, намеченных к синтезу, и ускорить процесс создания новых топлив. В работе [1] на основе расчетов 454 веществ приведено подробное сравнение точности метода G4 по сравнению с другими методами G2 и G3, а также с экспериментальными данными. Показано, что усредненное отклонение результатов расчетов методом G4 от экспериментальных данных составляет 0.83 ккал/моль.

В работе [2] комбинированным методом W4-17 рассчитаны реакции атомизации 200 молекул и радикалов, состоящих из атомов первого и второго ряда, в состав которых входит не более восьми неводородных атомов. Анализ рассмотренных соединений показал, что комбинированные методы G4, Wn, Wn-F12, WnX, ccCA-PS3 обеспечивают среднее квадратичное отклонение расчетных данных от экспериментальных в интервале от 2.3 до 4.0 кДж/моль, в то время как для G3, Gn(MP2) и CBS методов оно превышает 4.2 кДж/моль. Комбинированный метод G4 дает наилучшие результаты (среднее квадратичные отклонения (СКО) равны 4.0 кДж/моль), однако для высокофторированных и хлорированных систем (таких как SF<sub>6</sub>, PF<sub>5</sub>, PF<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, и C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>) эти отклонения достигают 4–20 кДж/моль. Из комбинированных методов типа Gn(MP2) метод расчета G4(MP2) является наиболее точным (среднее квадратичные отклонения равны 5.4 кДж/моль). Методы G4(MP2)-6X, ROG4(MP2)-6X, G3(MP2) и G3(MP2)V3 не так хороши, для них среднее квадратичные отклонения (СКО) находятся в интервале от 6.9 до 9.3 кДж/моль. Применение комбинированных методов типа CBS (CBS-QB3, ROCBS-QB3 и CBS-4M) приводит к среднее квадратичным отклонениям в интервале 8.5–17.7 кДж/моль, поэтому мы не использовали эти методы для расчета энергии атомизации. Метод ccCA-PS3 дает результаты, близкие к полученным методом G4 (среднее квадратичные отклонения равны 3.8 кДж/моль). Использование метода W1 приводит к снижению СКО до 3.1 кДж/моль. Методы W1-F12 и W1X-*n* дают сопоставимые с W1 результаты при значительно меньших временах расчета, а именно, они приводят к СКО в интервале 2.8 (W1X-1) и 3.3 (W1X-2) кДж/моль. Методы W2-типа с более высокими вычислительными затратами дают несколько лучшие результаты с СКО, равными 2.3 (W2-F12), 2.4 (W2) и 2.6 (W2X) кДж/моль. Однако методы типа Wn пока доступны лишь для малых молекул. Таким образом, в качестве рабочих мы выбрали комбинированные методы G4 и G4(MP2).

С использованием программного комплекса Gaussian 09 и G4 в качестве основного метода расчета энтальпии образования молекул были проведены квантовохимические расчеты термодинамических свойств веществ ряда высокоэнтальпийных этинильных углеводородов. Они позволяют с высокой точностью получить энтальпию образования исследуемых веществ, сделать предварительные оценки перспективности компонентов, а также разработать наиболее эффективную методику проведения дальнейших исследований.

В данной работе исследуются термодинамические свойства ряда веществ, близких по строению к 1,4-диэтинилбензолу (ДЭБ) C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>, который, как было показано ранее [3], в качестве компонента топлива для прямоточных воздушно-реактивных двигателей (ПВРД) позволяет увеличить дальность полета летательного аппарата. В работе также рассмотрены гомологи ДЭБ: C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>26</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>8</sub> (табл. 1), содержащие, как и ДЭБ, высокоэнтальпийные этинильные группы. Следует отметить, что в исследуемом ряду веществ все прочие, кроме ДЭБ, еще не синтезированы.

#### РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ МЕТОДОМ РЕАКЦИИ АТОМИЗАЦИИ

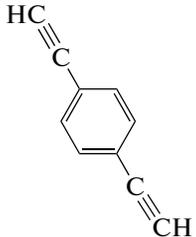
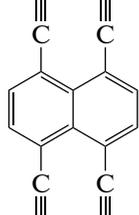
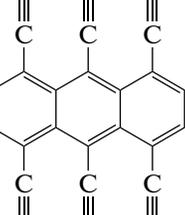
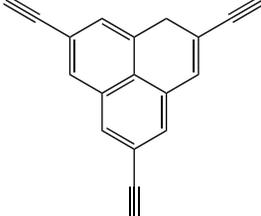
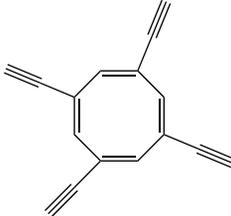
Большой интерес для оценки энергоемкости веществ представляет энтальпия образования твердой фазы. Самым эффективным путем ее определения является вычисление энтальпии образования молекулы в газовой фазе с внесением затем поправок на энергию сублимации.

Для расчета энтальпии образования  $\Delta H_f^0$  молекул существует несколько методов различной сложности и точности. Среди них эмпирические и полуэмпирические методы, основанные на предположении об аддитивности энтальпии образования сложной молекулы из групп атомов, энтальпии образования которых известны [4]. Также используются методы теории функционала плотности (DFT) [5, 6]. Расчеты на базе комбинированного метода G3 [7–9] (G3(MP2,CC)//V3LYP/6-311G(d, p)), приведенные в работах [10–21] при исследовании распада структур типа C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>, предполагают точность воспроизведения сравнительных энергий в пределах 10 кДж/моль.

В данной работе расчет энтальпии образования ряда газообразных молекул группы ДЭБ (C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>26</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>) был проведен методом атомизации исследуемых молекул с применением квантовохимической теории более высокого уровня, а именно G4 и G4(MP2) [1, 22] с использованием программного комплекса Gaussian 09.

Ниже изложены основные принципы расчета энтальпии образования методом атомизации исследуемых молекул [23]. При этом выполнялась

Таблица 1. Вещества группы ДЭБ

Химическая формула	Структурная формула	Название
$C_{10}H_6$		1,4-диэтинилбензол
$C_{18}H_8$		1,4,5,8-тетраэтинилнафталин
$C_{26}H_{10}$		1,4,5,8,9,10-гексаэтинилантрацен
$C_{19}H_{10}$		2,5,8-триэтинил-1Н-фенален
$C_{16}H_8$		1,3,5,7-тетраэтинилциклоокта-1,3,5,7-тетраен

наиболее естественная и удобная, на наш взгляд, последовательность расчетов. Приведенные ниже формулы справедливы для единичной молекулы и, соответственно, для атомов, из которых она состоит. При сравнении полученных значений энтальпий с экспериментальными данными или расчетными данными из других методов, необходимо это учитывать, например делать простой пересчет для энтальпии моля вещества.

На первом этапе рассчитывается энергия атомизации  $D_0$  в нерелятивистском приближении

$$\sum D_0 = mE_e(C) + nE_e(H) - E_0(C_mH_n),$$

где  $E_e(C)$ ,  $E_e(H)$  – рассчитанные полные энергии атомов углерода и водорода. Полную энергию мо-

лекулы  $E_0(C_mH_n)$  рассчитывают по формуле  $E_0(C_mH_n) = \varepsilon_0 + ZPE$ , где  $\varepsilon_0$  – полная энергия молекулы, а  $ZPE$  – сумма энергий нулевых колебаний всех колебательных мод молекулы.

Энтальпия образования молекулы при 0 К рассчитывается по формуле

$$\Delta H_f^0(C_mH_n, 0 \text{ К}) = m\Delta H_f^0(C, 0 \text{ К}) + n\Delta H_f^0(H, 0 \text{ К}) - \sum D_0,$$

где первые два слагаемых – это энтальпии образования газообразных атомных компонентов, известные из эксперимента.

Энтальпия образования молекулы при 298.15 К вычисляется следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^0(C_m H_n, 298 \text{ K}) = & \Delta H_f^0(C_m H_n, 0 \text{ K}) + \\ & + (H^0(C_m H_n, 298 \text{ K}) - H^0(C_m H_n, 0 \text{ K})) - \\ & - m(H^0(\text{C}, 298 \text{ K}) - H^0(\text{C}, 0 \text{ K})) - \\ & - n(H^0(\text{H}, 298 \text{ K}) - H^0(\text{H}, 0 \text{ K})). \end{aligned}$$

Второе слагаемое получается из расчета молекулы. Третий и четвертый члены в уравнении известны из эксперимента или рассчитаны по экспериментальным молекулярным постоянным. Значения энтальпии образования газообразных атомов и термические поправки могут быть взяты из различных источников, например, [23–27].

Так как теоретический расчет систематически завышает величины частот нулевых колебаний, существует практика коррекции частот с использованием эмпирически подобранных коэффициентов. Так же как и при рассмотрении самих частот, для получения более точных результатов необходимо корректировать частоты колебаний при расчете поправок  $ZPE$  и  $(H^0(C_m H_n, 298 \text{ K}) - H^0(C_m H_n, 0 \text{ K}))$ . Для этого используются значения масштабирующих множителей, рекомендуемые в литературе [15, 16] для различных методов расчетов и различных базисных наборов.

Таким образом, метод реакции атомизации позволяет получить значения энтальпии веществ в газовой фазе. Однако описание энергий реакций требует использования теории высокого уровня, которая бы адекватно учитывала эффект электронной корреляции. В связи с этим особое внимание было уделено выбору наиболее эффективных методов квантовохимических расчетов, сочетающих точность расчетов и наиболее оптимальные временные затраты на вычисления.

Специально для термодинамических расчетов в последние несколько десятилетий был разработан и совершенствовался ряд комбинированных методов, из которых одними из наиболее известных являются методы семейства Gaussian- $N$  ( $Gn$ ) [22]. В них расчет высокого уровня аппроксимируется серией расчетов более низкого уровня с целью достижения высокой точности в предсказании термодинамических характеристик системы. В настоящей работе был использован метод G4 (Gaussian-4), представленный в 2007 году Кертисом и коллегами [1]. В этой работе на массиве из 454 веществ показано, что метод G4 по сравнению с G3 [7, 28] несколько улучшает среднеквадратичное отклонение от 1.13 ккал/моль для G3 до 0.83 ккал/моль для G4. Во многом это определило выбор данного метода для проведения наших квантовохимических расчетов.

Для аппроксимации энергий более точных расчетов в комбинированном методе G4 исполь-

зуются расчеты энергий как метода CCSD(T) с высоким уровнем корреляции электронов и базисным набором среднего размера (6–31G(d)), так и более низкого уровня (например, MP4 и MP2) с большими базисными наборами. Кроме того, в оценку оставшихся погрешностей включены несколько эмпирических поправок, не зависящих от изучаемой молекулы.

Существует несколько модификаций метода G4, из которых в настоящей работе использовался метод G4(MP2) [22]. В этом случае расчет MP4 заменяется на MP2. Метод G4(MP2) менее требователен к компьютерным ресурсам, поэтому он использовался в настоящей работе в тех случаях, когда расчет G4 не мог быть проведен из-за ограниченности вычислительных ресурсов. Этот метод имеет несколько меньшую точность по сравнению с методом G4. Для проверки его работоспособности использовали тестовый набор, содержащий 270 экспериментальных энтальпий образования. Общее среднее абсолютное отклонение (CAO) в этом тестовом наборе составляло 3.3 кДж/моль для G4 и 4.1 кДж/моль – для G4(MP2) метода. Хе с коллегами [29] в 2012 году представили результаты расчетов  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{г})$  для 63 азотсодержащих соединений (амины, амиды, нитроэфиры, нитросоединения и др.). Стандартное отклонение в случае применения метода G4 составляло 3.1 кДж/моль. По данным работы [22] при расчете энтальпий для метода G4 CAO составляет 3.1 кДж/моль и для G4(MP2) – 3.9 кДж/моль. В настоящее время метод G4 позволяет получить наиболее надежные значения энтальпии образования методом реакций атомизации для крупных (более 10 неводородных атомов) органических молекул.

После выбора методов и базисов расчетов было проведено квантовохимическое моделирование исследуемых нами высокоэнергетических систем  $C_m H_n$ . Созданные модели показали хорошее соответствие экспериментальным данным и дали возможность расчета ряда энергетических параметров для ранее немоделируемых веществ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Энтальпии

В табл. 2 приведены результаты расчета энтальпий (в кДж/кг и кДж/моль) исследуемых соединений. Для ДЭБ указаны отклонения расчетного значения энтальпии образования от экспериментального: +79.88 кДж/кг на уровне G4(MP2) и +122.71 кДж/кг на уровне G4, что составляет 2 и 3% соответственно. На рис. 1 приведены энтальпии образования рассчитанных молекул, полученные на разных уровнях расчета (B3LYP/6-311+G(2d, p), G4(MP2), G4), и экспериментальное значение для ДЭБ.

Таблица 2. Значения энтальпии образования исследуемых соединений

Химическая формула	Метод расчета	Энтальпия	
		кДж/кг	кДж/моль
$C_{19}H_{10}$	B3LYP/6-311+G(2d,p)	4511.1	1074.9
	G4(MP2)	3750.0	893.6
	G4	3792.3	903.7
$C_{10}H_6$ (ДЭБ) Эксперимент: 4280.4 кДж/кг 540 кДж/моль [30]	B3LYP/6-311+G(2d,p)	4962.3 (+681.9)	626.0 (+86.0)
	G4(MP2)	4360.2 (+79.8)	550.1 (+10.1)
	G4	4403.1 (+122.7)	555.5 (+15.5)
$C_{18}H_8$	B3LYP/6-311+G(2d,p)	5783.3	1297.0
	G4(MP2)	5023.7	1127.0
	G4	5067.7	1136.5
$C_{26}H_{10}$	B3LYP/6-311+G(2d,p)	6194.0	1996.8
	G4(MP2)	5338.5	1721.0
	G4	5380.7	1734.6
$C_{16}H_8$	B3LYP/6-311+G(2d,p)	6922.0	1386.1
	G4(MP2)	6167.4	1235.0
	G4	6207.0	1242.9

Примечания. Для расчета использованы атомные энтальпии образования из работы [23]:  $\Delta_f H_{298}^\circ = 716.68 \pm 0.45$  (С) и  $\Delta_f H_{298}^\circ = 217.998 \pm 0.006$  (Н). Для ДЭБ в скобках приведены отклонения расчетных величин от экспериментальных. Молярные массы:  $M(C_{19}H_{10}) = 0.238288$  кг/моль,  $M(C_{10}H_6) = 0.126158$  кг/моль,  $M(C_{18}H_8) = 0.224262$  кг/моль,  $M(C_{26}H_{10}) = 0.322365$  кг/моль,  $M(C_{16}H_8) = 0.200240$  кг/моль.

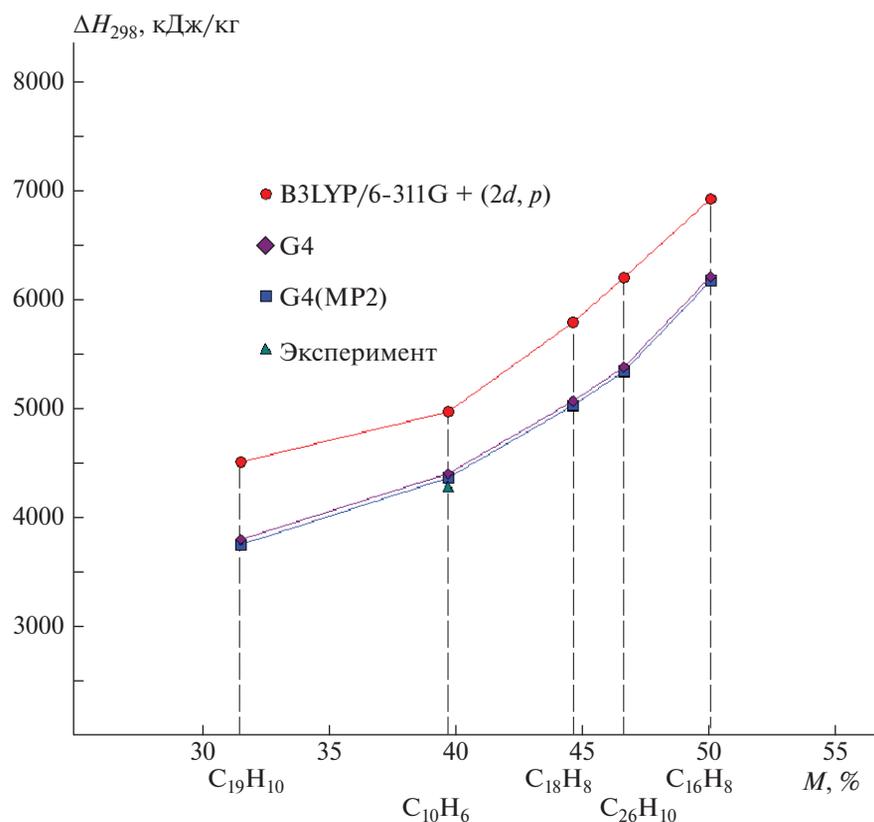


Рис. 1. Зависимость энтальпии образования (в кДж/кг) молекул исследуемых соединений в газовой фазе ( $C_{19}H_{10}$ ,  $C_{10}H_6$ ,  $C_{18}H_8$ ,  $C_{26}H_{10}$ ,  $C_{16}H_8$ ) от массовой доли этинильных групп –С≡СН ( $M$ , в %): B3LYP/6-311+G(2d, p) – круги, G4(MP2) – квадраты, G4 – ромбы; экспериментальное значение для ДЭБ – треугольник.

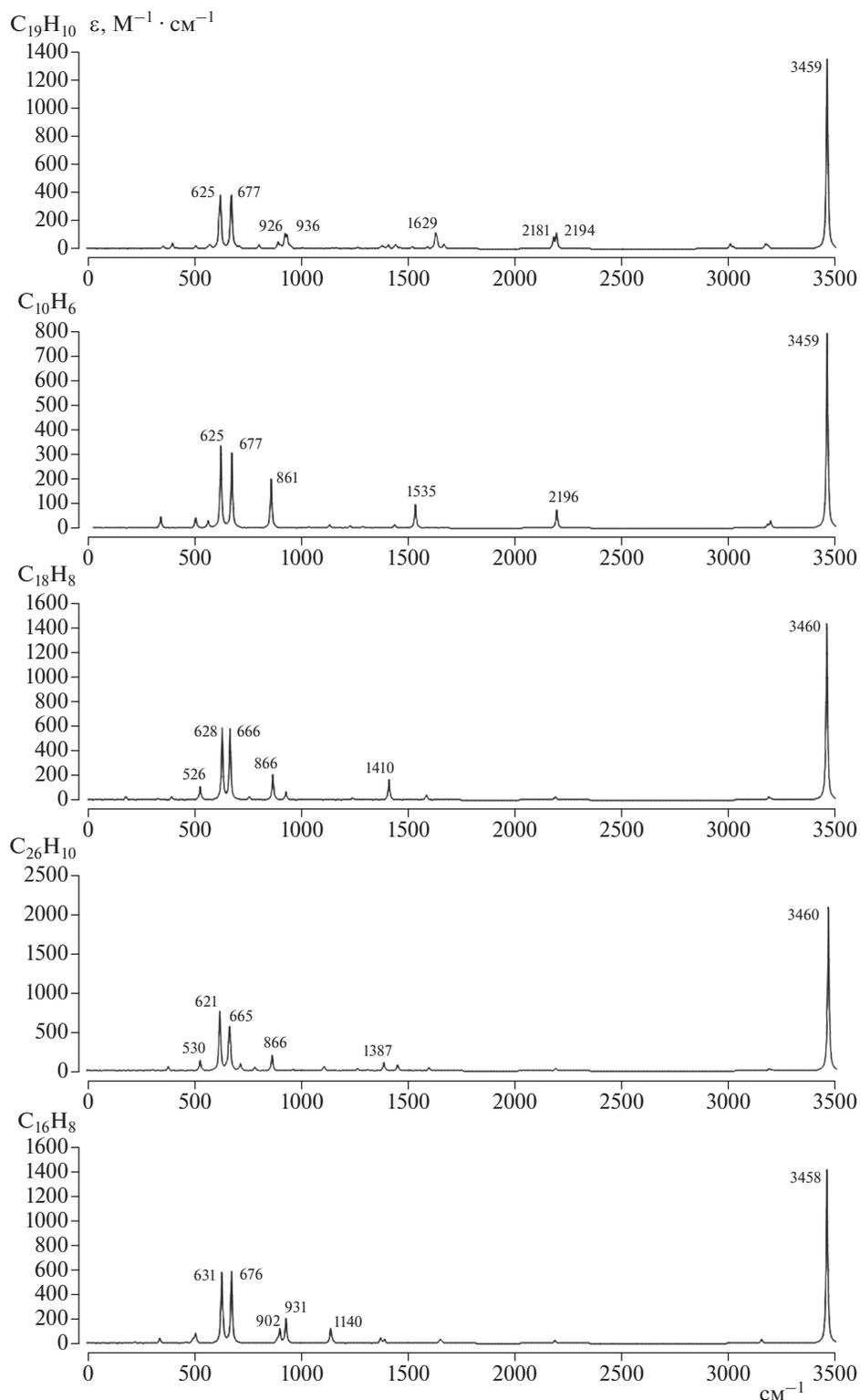


Рис. 2. Спектры ИК-поглощения для рассчитанных соединений.

Из графика на рис. 1 и табл. 2 видно, что результаты, полученные на уровнях расчета G4(MP2) и G4, очень близки. Взятый для сравнения уровень расчета V3LYP/6-311+G(2d, p)

хотя и дает значительно завышенные значения (на 16%), демонстрирует тенденции роста энтальпии образования в ряду рассмотренных молекул.

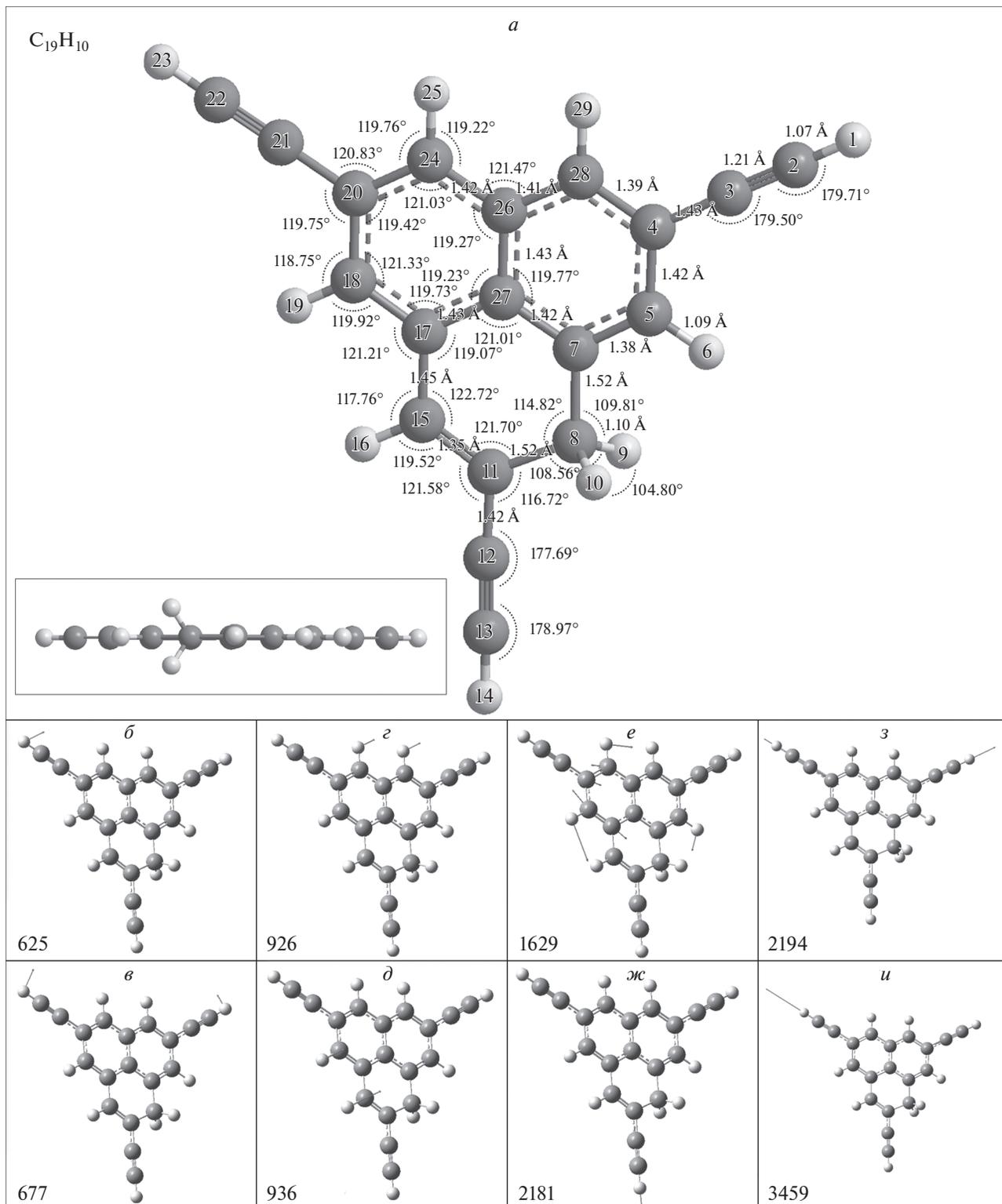


Рис. 3. а – Геометрические параметры  $C_{19}H_{10}$ ; б–и – векторы смещений для указанных частот (цифры на рисунках).

**Структура и ИК-спектры  
рассчитанных соединений**

На рис. 2 приведены спектры ИК-поглощения и коэффициенты молярного поглощения

рассчитанных соединений (уровень расчета V3LYP/6-311+G(2d, p)). На рис. 3–7 приведены виды молекулы в двух ракурсах, соответствующие геометрические параметры и смещения атомов для наиболее интенсивных колебаний. Молекулы

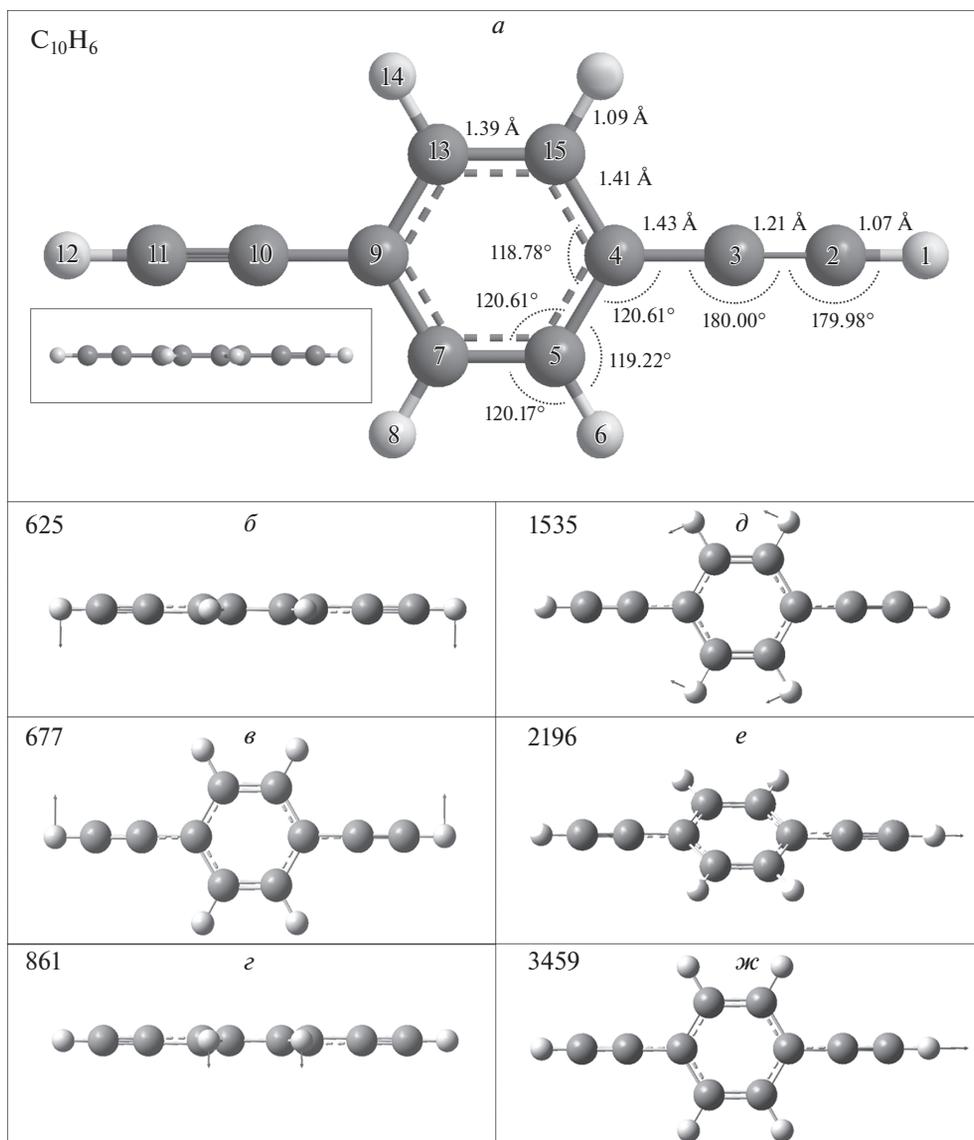


Рис. 4. *a* – Геометрические параметры  $C_{10}H_6$ ; *б–ж* – векторы смещений для указанных частот (цифры на рисунках).

$C_{10}H_6$ ,  $C_{18}H_8$  и  $C_{19}H_{10}$  плоские (при том что группа  $CH_2$  перпендикулярна остальной плоскости молекулы  $C_{19}H_{10}$ ), центральные группы  $-CCH$  молекулы  $C_{26}H_{10}$  выходят из плоскости кольца, с которым они связаны, восьмичленное кольцо молекулы  $C_{16}H_8$  не плоское и имеет форму “ванны”.

На всех спектрах наиболее интенсивные колебания с частотами 3458–3461  $cm^{-1}$  отвечают смещениям концевых атомов водорода вдоль  $-CCH$ -группы (рис. 3–7). В 1.4–2.4 раза для соединений  $C_{10}H_6$ ,  $C_{18}H_8$ ,  $C_{26}H_{10}$ ,  $C_{16}H_8$  (рис. 4–7) и в 3.5 раза для  $C_{19}H_{10}$  (рис. 3) менее интенсивны колебания этих атомов, направленные перпендикулярно плоскости связанного с  $-CCH$ -группой кольца. Эти колебания отвечают частотам 621–631  $cm^{-1}$ . Приблизительно такова же интенсивность коле-

баний концевых атомов водорода, направленных в сторону от группы  $-CCH$  в плоскости связанного с группой кольца и отвечающих частотам 665–677  $cm^{-1}$ . Колебания атомов водорода, связанных с кольцами, малоинтенсивны и отвечают частотам 861–866  $cm^{-1}$  (рис. 4–6), 902  $cm^{-1}$  (рис. 7) и 927  $cm^{-1}$  (рис. 3) для колебаний, перпендикулярных плоскости кольца. Колебания в области 2181–2196  $cm^{-1}$  (рис. 3 и 4) отвечают асинхронным смещениям концевого атома водорода и соседнего с ним атома углерода вдоль группы  $-CCH$ . Асинхронные смещения атомов водорода и углерода вокруг центрального атома группы  $-CCH$  характеризуются частотами 526–531  $cm^{-1}$  с малыми интенсивностями. Колебания центральных атомов водорода в плоскости кольца (асинхронно со связанными с ними углеродными атомами кольца), отвечающие частотам

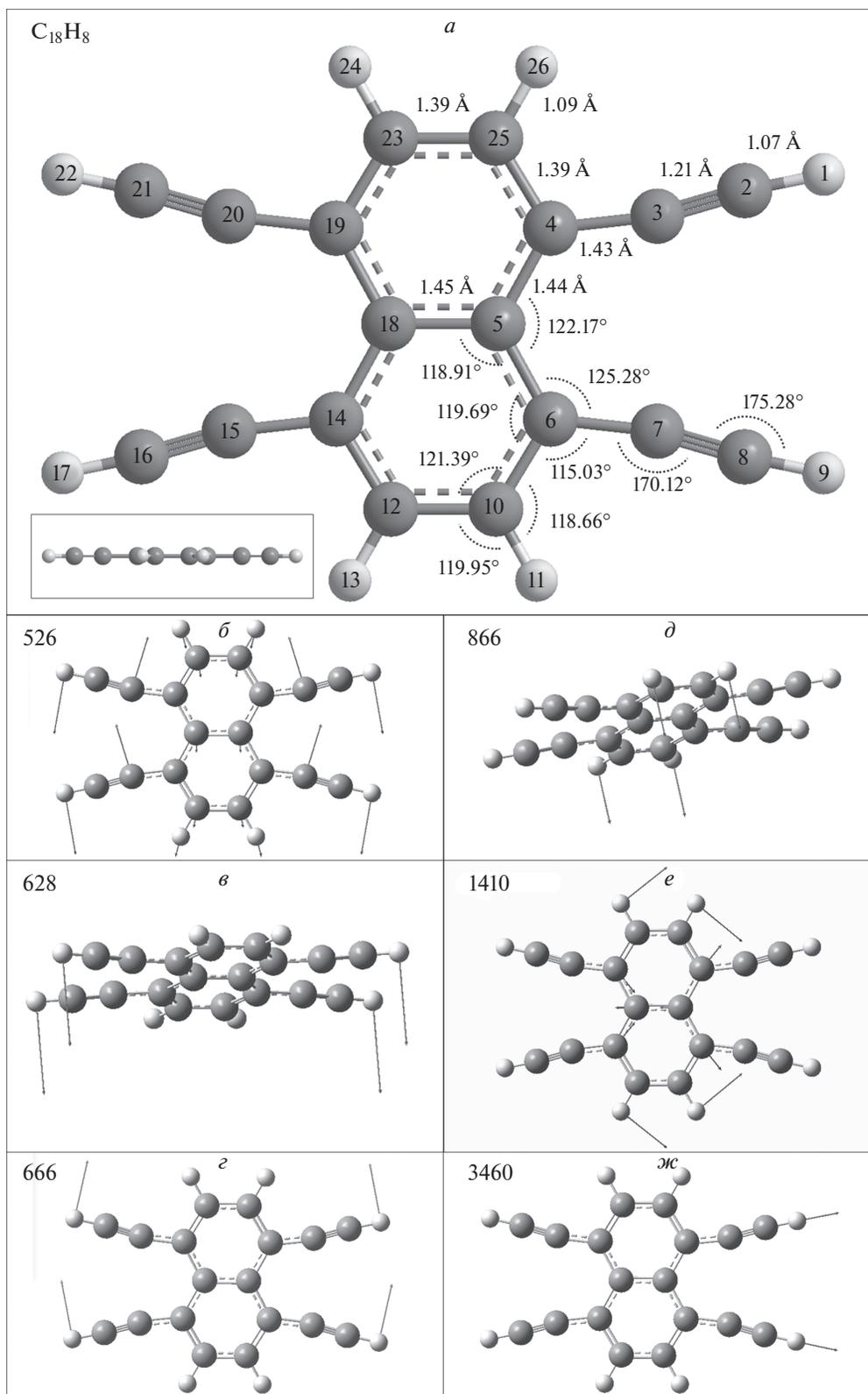


Рис. 5. а – Геометрические параметры C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>; б–ж – векторы смещений для указанных частот (цифры на рисунках).

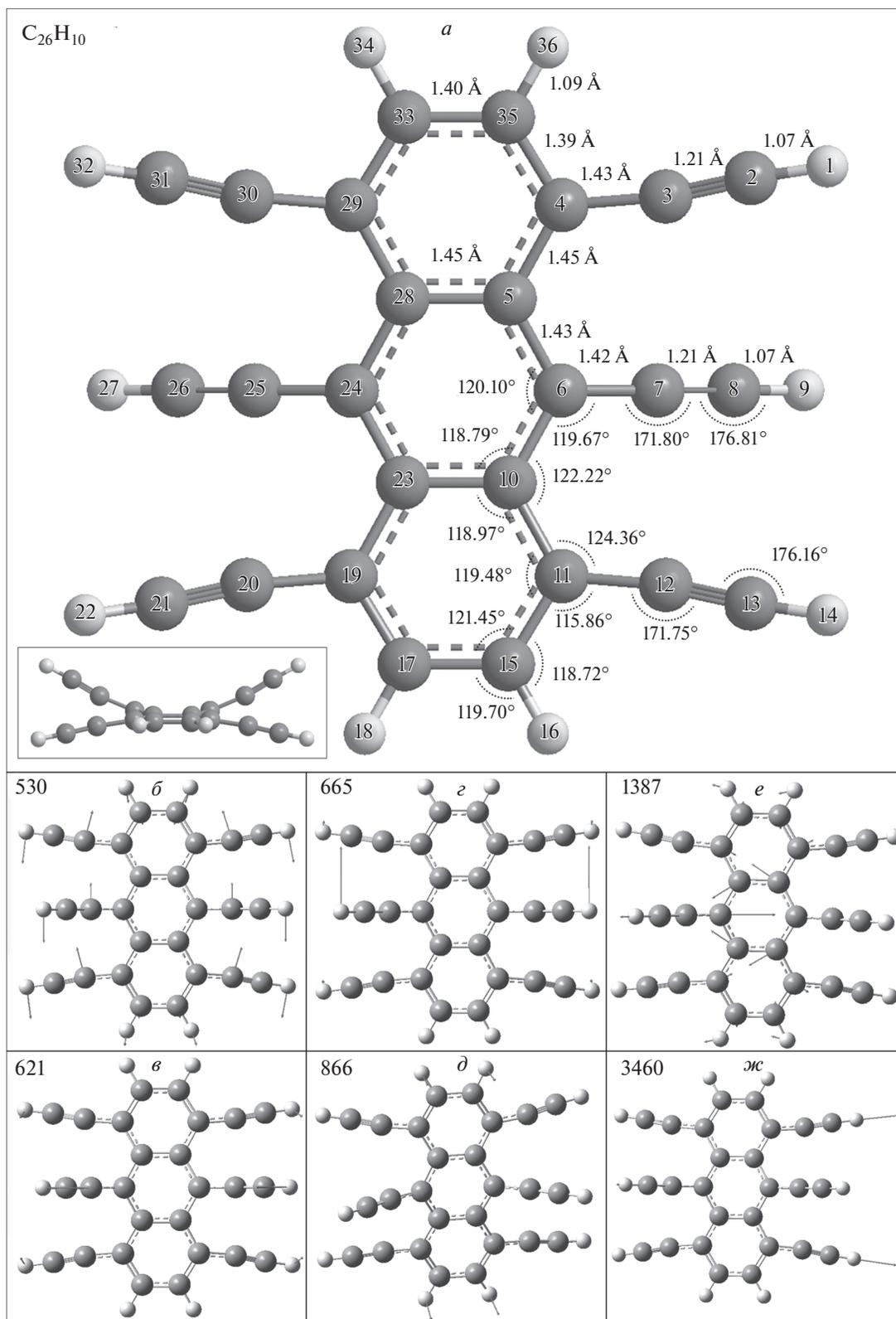


Рис. 6. *a* – Геометрические параметры  $C_{26}H_{10}$ ; *б–ж* – векторы смещений для указанных частот (цифры на рисунках).

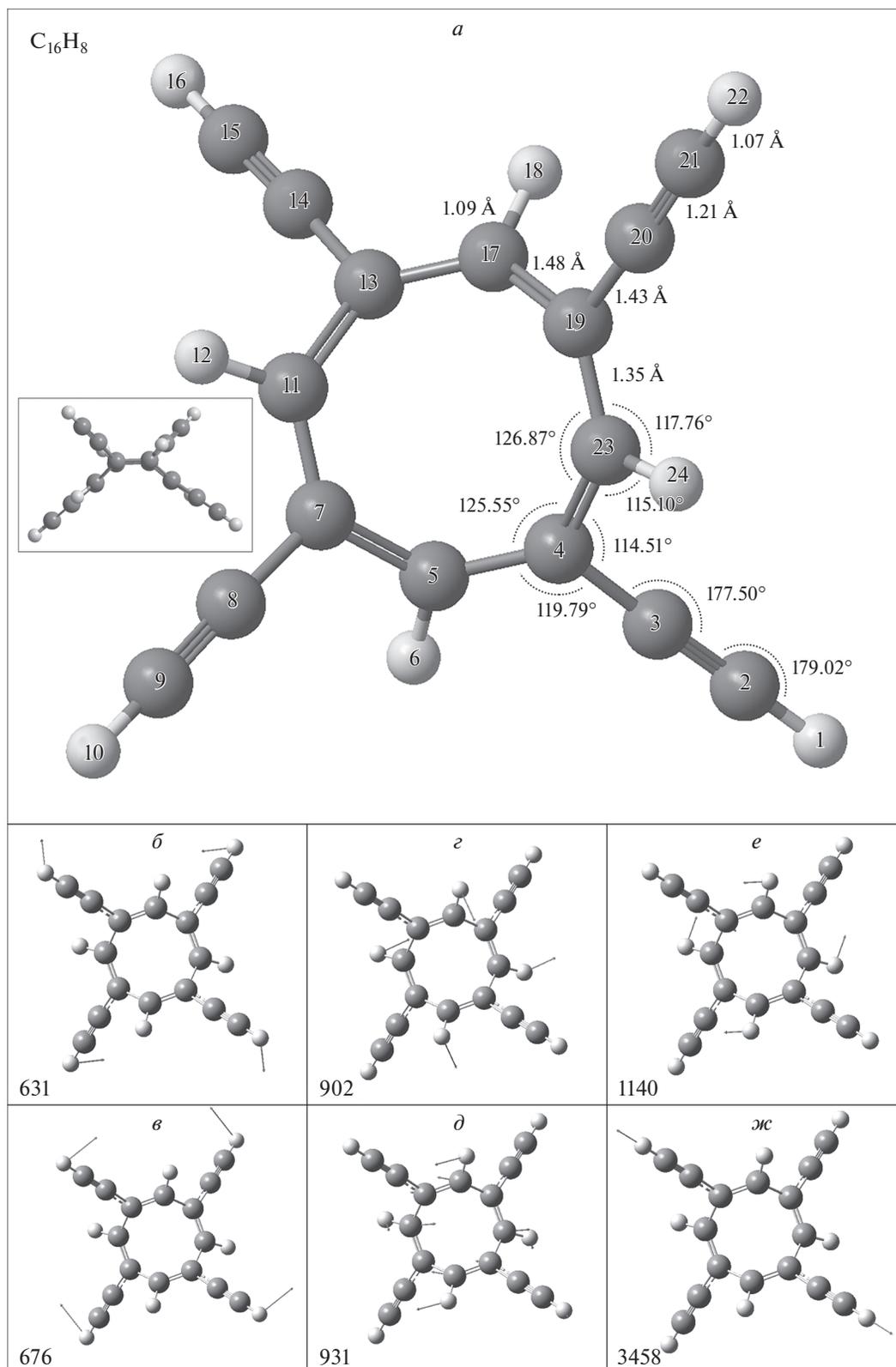


Рис. 7. *a* – Геометрические параметры  $C_{16}H_8$ ; *б–ж* – векторы смещений для указанных частот (цифры на рисунках).

Таблица 3. Значения частот и интенсивностей колебаний исследуемых соединений

Частота, см <sup>-1</sup>					Интенсивность, км/моль				
C <sub>19</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub>
401	345	526	381	496	11.3	13.5	31.3	17.3	10.9
619	509	628	530	508	44.9	12.6	168.9	41.4	12.2
625	625	666	621	630	58.5	96.2	167.3	176.2	37.1
625	677	866	622	631	38.0	88.0	61.3	12.2	92.7
673	861	927	624	638	51.3	58.1	19.1	45.3	10.1
677	1535	1410	652	676	65.5	27.8	49.6	11.2	66.6
677	2196	1585	665	677	16.2	21.8	13.2	109.9	36.9
893	3459	3460	670	902	13.9	228.3	30.1	103.3	17.4
926		3460	718	930	28.3		385.3	27.0	15.4
936			785	931	26.2			15.4	22.9
1629			866	1140	28.6			57.2	17.4
1636			1109	3458	19.1			18.4	101.8
1669			1387	3458	10.3			32.2	154.5
2181			1452		23.5			18.7	
2194			1596		23.9			12.7	
3007			3460		11.0			30.2	
3459			3460		164.2			291.9	
3459			3460		201.9			38.5	
3460			3461		28.4			241.4	
			3462					17.7	

1630–1140 см<sup>-1</sup> (рис. 3–7), автоматически приводят к удлинению расстояний от кольца до группы –ССН. Эти частоты уменьшаются в ряду C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>–C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>–C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>–C<sub>26</sub>H<sub>10</sub>–C<sub>16</sub>H<sub>8</sub> симбатно с увеличением массовой доли фрагментов –ССН. Более подробная информация о наиболее интенсивных колебаниях приведена в табл. 3.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Квантовохимическими расчетами на уровне B3LYP/6-311+G(2d,p), G4(MP2) и G4 с использованием прикладного пакета Gaussian 09 на высокопроизводительных вычислительных ресурсах проведены оценки термодинамических свойств ряда газообразных веществ с формулой C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>. Для ДЭБ показана хорошая (в пределах 3%) сопоставимость расчетных данных с имеющимися экспериментальными данными, что позволяет применять использованную методику для дальнейших квантовохимических расчетов. Для некоторых веществ в настоящей работе термодинамические данные были получены впервые. Эти данные позволяют выделить наиболее подходящие группы веществ для использования в качестве высокоэнергетических компонент перспективных топлив.

В работе установлено, что энтальпия образования высокоэнтальпийных полиэтиновых производных в ряду C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>–C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>–C<sub>26</sub>H<sub>10</sub> растет с увеличением количества массовой доли фрагментов –ССН, а в рядах C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>–C<sub>16</sub>H<sub>8</sub> и C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>–C<sub>19</sub>H<sub>10</sub> – с уменьшением числа швов бензольных колец. Показано, что использование уровня расчета G4(MP2) для выбранного класса молекул дает очень близкие (в пределах 1%) относительно уровня G4 результаты и ведет к существенной (в 3–8 раз) экономии расчетного времени. В работе продемонстрирована возможность компьютерного дизайна еще не синтезированных молекул, что открывает новые перспективы для эффективного отбора интересных для исследования молекул.

Приносим благодарность группе компаний РСК и Институту экспериментальной минералогии РАН за предоставленные для части расчетов пулы вычислительных ресурсов. Работа проводилась с использованием оборудования Центра коллективного пользования высокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова (проект Enthalpy-2065) [31] и собственных вычислительных ресурсов ИПХФ РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания, регистрационный номер: АААА-А19-119120690042-9.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K.* // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126. P. 084108.
2. *Karton A., Sylvetsky N., Martin J.M.L.* // *J. Comput. Chem.* 2017. V. 38. P. 2063.
3. *Lempert D., Kazakov A., Yanovskiy L.* // Proc. 22nd Intern. Sem. "New trends in research of energetic materials". University of Pardubice, Czech Rep. 2019. P. 527.
4. *Muthurajian H., Sivabalan R., Talavar M.B., Anniappan M., Venugopalan S.* // *J. Hazard. Mater.* 2006. V. 133. P. 30.
5. *Ryce B.M., Hai S.V., Hare J.* // *Combust. Flame.* 1999. V. 118. P. 445.
6. *Byrd E.F.C., Ryce B.M.* // *J. Phys. Chem. A.* 2006. V. 110. P. 1005.
7. *Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Rassolov V., Pople J.A.* // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. P. 7764.
8. *Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Baboul A.G., Pople J.A.* // *Chem. Phys. Lett.* 1999. V. 314. P. 101.
9. *Baboul A.G., Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K.* // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. P. 7650.
10. *Belisario-Lara D., Mebel A.M., Kaiser R.I.* // *J. Phys. Chem. A.* 2018. V. 122. № 16. P. 3980; <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b01836>
11. *Morozov A.N., Mebel A.M., Kaiser R.I.* // *J. Phys. Chem. A.* 2018. V. 122. № 22. P. 4920; <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b02934>
12. *Zhao L., Yang T., Kaiser R.I. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. P. 15780.
13. *Zhang F.T., Kaiser R.I., Kislov V.V. et al.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. V. 2. № 14. P. 1731.
14. *Zhang F.T., Kaiser R.I., Golan A., Ahmed M., Hansen N.* // *J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 116. P. 3541.
15. *Kaiser R.I., Belau L., Leone S.R. et al.* // *Chem. Phys. Chem.* 2007. V. 8. P. 1236.
16. *Kaiser R.I., Mebel A., Kostko O., Ahmed M.* // *Chem. Phys. Lett.* 2010. V. 485. P. 281.
17. *Kaiser R.I., Maksyutenko P., Ennis C. et al.* // *Faraday Discuss.* 2010. V. 147. P. 429.
18. *Kaiser R.I., Sun B.J., Lin H.M. et al.* // *Astrophys. J.* 2010. V. 719. P. 1884.
19. *Kostko O., Zhou J., Sun B.J. et al.* // *Ibid.* 2010. V. 717. P. 674.
20. *Kaiser R.I., Krishtal S.P., Mebel A.M., Kostko O., Ahmed M.* // *Ibid.* 2012. V. 761. P. 178.
21. *Golan A., Ahmed M., Mebel A.M., Kaiser R.I.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. P. 341.
22. *Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K.* // *Wiley Interdiscipl. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2011. V. 1. P. 810.
23. *Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Pople J.A.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. № 3. P. 1063; <https://doi.org/10.1063/1.473182>
24. NIST-JANAF Thermochemical Tables; <https://janaf.nist.gov/> [Электронный ресурс: дата доступа 08.08.2019].
25. Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database; <https://cccbdb.nist.gov/hf0k.asp> [Электронный ресурс: дата доступа 08.08.2019].
26. *Ефимов А.И. и др.* Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983.
27. *Гурвич Л.В.* Энергии разрыва химических связей. М.: Наука, 1974.
28. *Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K.* // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. P. 124107.
29. *He X., Zhang J., Gao H.* // *Intern. J. Quantum. Chem.* 2012. V. 112. P. 1688.
30. *Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F. et al.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1988. № 1. P. 421.
31. *Voevodin V., Antonov A., Nikitenko D. et al.* // *Supercomp. Front. Innov.* 2019. V. 6(2). P. 4; <https://doi.org/10.14529/jsfi190201>

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ  
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 533.9:533.72

ОСОБЕННОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ АРГОНОВОЙ ПЛАЗМЫ  
НА НАЧАЛЬНОМ ЭТАПЕ ЗА ФРОНТОМ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

© 2021 г. В. Ю. Левашов<sup>1\*</sup>, \*\*, П. В. Козлов<sup>1</sup>, Н. Г. Быкова<sup>1</sup>, И. Е. Забелинский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт механики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*E-mail: vyl69@mail.ru

\*\*E-mail: levashovvy@imec.msu.ru

Поступила в редакцию 26.06.2020;

после доработки 26.06.2020;

принята в печать 20.07.2020

Исследование излучения ударно-нагретых газов позволяет получать информацию о величинах радиационных тепловых потоков, представляющих большой интерес для задач гиперзвуковой аэродинамики. В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования начального этапа неравновесного излучения чистого аргона, полученные на экспериментальном комплексе “Ударная труба” НИИ механики МГУ. Предложена упрощенная модель для расчета интенсивности излучения атомарных линий за фронтом ударной волны. Обсуждается вопрос о влиянии электронов на особенности излучения аргона на начальном этапе после прохождения ударной волны за газодинамическим фронтом до начала лавинной ионизации.

*Ключевые слова:* ударно-нагретые газы, излучение, аргоновая плазма, эмиссионная спектроскопия, заселение излучающих состояний.

DOI: 10.31857/S0207401X2101009X

## ВВЕДЕНИЕ

Вопрос разработки и проектирования спускаемых аппаратов нового поколения неразрывно связан с необходимостью исследования процессов, происходящих в ударно-нагретых газах. При расчете тепловой нагрузки на поверхность спускаемого космического аппарата (КА) при входе в плотные слои атмосферы необходимо учитывать физико-химические процессы, происходящие у его поверхности, поскольку влияние излучения газов, в частности на нагрев поверхности КА, может оказаться значительным. Необходимость учета радиационной составляющей при расчете суммарного теплового потока отмечалась в литературе [1–5]. Согласно [6], при входе космического корабля в атмосферу Земли со скоростями более 10 км/с радиационный нагрев становится сравним с конвективным; при этом около 90% радиационного теплового потока связано с излучением атомарных линий, а около 60% составляет излучение из области вакуумного ультрафиолета. Экспериментальные результаты, полученные на ударных трубах, достаточно часто используются для тестирования и отработки существующих моделей и алгоритмов расчета [7, 8].

Несмотря на то, что вопрос излучения различных газов за фронтом сильных ударных волн исследовался в литературе достаточно подробно,

его нельзя считать решенным до конца. В настоящей работе исследуются процессы в ударно-нагретом аргоне при числах Маха в диапазоне от 10 до 22, когда, с одной стороны, уже начинается процесс ионизации, а с другой – влияние однократной и в дальнейшем многократной ионизации незначительно. При этом основное внимание уделяется процессам, происходящим на начальном этапе после прохождения ударной волны, т.е. до момента так называемого лавинного появления электронов.

Аргоновая плазма является удобным объектом как для тестирования радиационно-столкновительных моделей излучения горячих газов, так и для установления ведущих физических процессов в газе, связанных с ионизацией, образованием электронов, возбуждением энергетических уровней атомов и их дезактивацией в условиях высоких температур за фронтом сильных ударных волн. Исследованию радиационных характеристик атомов аргона в широком интервале температур и длин волн посвящено значительное количество экспериментальных и расчетно-теоретических работ. Однако, несмотря на то, что вопросы ионизации и излучения аргоновой плазмы исследуются на протяжении более 60 лет, окончательный интерес к данной проблеме не ослабевает до настоящего времени. Одной из первых экспериментальных

работ, в которой исследовалось излучение ударно-нагретого аргона, является работа [9]. В работе [10] продолжено начатое в [9] исследование. Здесь отмечается, что процесс ионизации за сильной ударной волной осуществляется в два этапа. На первом непродолжительном начальном этапе скорость ионизации, вероятно, определяется наличием примесей в ударной трубе. На втором этапе электрон-атомные столкновения становятся основными в процессе образования ионов аргона. Следует отметить, что сам вопрос наработки электронов на начальной стадии детально не исследован.

Вопросы ионизации аргона за фронтом ударной волны рассматривались также в работах [11–28]. В работе [11] обсуждаются вопросы, связанные с определением параметров ударно-нагретого газа за фронтом ударной волны с учетом процессов возбуждения и ионизации. В работе [11] отмечается, что последовательное описание неравновесной плазмы требует привлечения методов физической кинетики и в общем случае достаточно сложно. В значительной мере трудности связаны с многоуровневой энергетической структурой атомов. В работе [29] отмечается, что одной из нерешенных проблем современной компьютерной аэрофизики является создание моделей физико-химической кинетики высокотемпературных газовых смесей, особенно в условиях сильно неравновесных процессов.

В работе [12] отмечается, что процесс образования начальных электронов может осуществляться за счет атом-атомных столкновений двумя путями: первый – образование иона непосредственно из основного состояния, второй – ионизация из возбужденного состояния за счет столкновения с атомом аргона. При этом, как отмечается в работе [13], скорость ионизации чистого аргона на начальном этапе контролируется скоростью возбуждения из основного состояния посредством атом-атомных столкновений.

В работах [17, 18, 30] отмечается, что для корректного расчета скорости лавинной ионизации необходимо рассмотреть вопрос о температуре электронов и заселенности возбужденных атомов. В работе [19] отмечается, что в литературе все еще нет определенности в отношении величин сечений процесса атом-атомных столкновений. В работах [12, 13, 19–25] представлены значения данной величины, различающиеся на порядок.

В работах [31–33] экспериментально исследован процесс излучения аргона в широком диапазоне скоростей ударной волны и предложена упрощенная модель, позволяющая описывать эволюцию заселенности возбужденных состояний. Настоящая работа является продолжением работ [31–33], но основное внимание при этом уделяется началь-

ному этапу поведения ударно-нагретого аргона, т.е. до начала лавинообразования.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

### *Экспериментальная установка и данные экспериментов*

Исследования проводились на экспериментальном комплексе “Ударная труба” НИИ механики МГУ. Подробное описание установки представлено в работах [34, 35].

Определение величины заселенности возбужденного уровня осуществлялось с использованием метода эмиссионной спектроскопии. Для измерения абсолютных интенсивностей излучения в спектрах ударно-нагретого газа все каналы предварительно калибровались путем стандартной процедуры сравнения с излучением известного калиброванного источника. Измерение скорости ударной волны осуществлялось с помощью пьезоэлектрических датчиков, расположенных симметрично по обе стороны относительно оптических окон. Сигналы с датчиков регистрировались осциллографами.

Для уменьшения влияния примесей на результаты исследований осуществлялась предварительная откачка измерительной секции с помощью турбомолекулярных насосов до остаточного давления  $2 \cdot 10^{-5}$  Торр. Натекание посторонних примесей в установках не превышало  $10^{-5}$  Торр/мин и определялось в основном десорбцией газа со стенок. Давление неконтролируемых примесей в экспериментах не превышало  $3 \cdot 10^{-5}$  Торр.

Временные распределения интенсивности излучения были получены для чистого аргона (содержание примесей не превышает 0.001%) в диапазоне скоростей ударной волны от 4 до 7 км/с и давлении перед фронтом 0.25 и 1.0 Торр с временным разрешением 0.1 мкс.

В процессе проведения экспериментов был впервые обнаружен следующий характер поведения излучения на начальном этапе, т.е. сразу после прихода газодинамического фронта (момент времени  $t \approx 0$  мкс на рис. 1): интенсивность излучения незначительно возрастает (до момента времени  $t \approx 0.3$  мкс), затем наблюдается плавный спад, а далее – резкое лавинообразное нарастание излучения (которое, вероятно, связано с образованием достаточного количества электронов). Именно этот начальный этап рассматривается в настоящей работе. Пример излучения аргона на длине волны 696 нм при скорости ударной волны 6.25 км/с и начальном давлении 1 Торр представлен на рис. 1.

### Моделирование начального этапа излучения

В первом приближении на начальном этапе заселения возбужденных состояний реакции с электронами и ионами традиционно не рассматриваются [13, 33]. Однако вопрос о роли электронов на данном этапе изменения концентрации возбужденного состояния в настоящее время не имеет окончательного решения. В последнее время появились работы, в которых процессы в ударно-нагретом аргоне рассматриваются на базе многоуровневых моделей [19]. Однако использование такого подхода в реальных газодинамических вычислениях может оказаться затратным с точки зрения времени вычислений даже в одномерном случае. В этой связи возникает вопрос о влиянии электронов, а также необходимости многоуровневого описания на изменение концентрации возбужденного состояния на начальном этапе.

В настоящей работе аргон моделируется как атом, состоящий из нескольких энергетических уровней: основной – 0 эВ, нижний (метастабильный  $\text{Ar}(^3P_2)$ ) – 11.548 эВ, второй – 13.328 эВ, третий – 14.499 эВ и ионизация – 15.76 эВ. Ближайший возбужденный уровень аргона соответствует энергии 11.548 эВ (метастабильный  $\text{Ar}(^3P_2)$ ) [36]. Энергетическая схема атома аргона позволяет предположить, что перевод аргона из состояния с энергией 13.328 эВ (наблюдается в эксперименте) на более высокие возбужденные состояния оказывается энергетически более выгодным, чем возбуждение аргона из основного состояния. Вероятно, именно переход на более высокие энергетические уровни есть основная причина, приводящая к обеднению возбужденного (излучающего) состояния до момента лавинного нарастания заселенности возбужденного состояния. Основным ограничением такого рода процессов является, вероятно, малая концентрация возбужденных состояний по сравнению с концентрацией основного состояния.

Уравнения, описывающие процесс образования аргона в  $k$ -том состоянии (в том числе и возбужденном), записываются в общем случае следующим образом [37]:

$$\frac{dy_k}{dt} = \frac{SP_k + SM_k}{\rho} - \frac{y_k}{\tau},$$

$$SP_k = \sum_{j=1}^{N_{\text{react}}} K_j^f (BF_{k,j} - AF_{k,j}) \prod_{i=1}^{N_{\text{comp}}} (y_i \rho)^{AF_{i,j}}, \quad (1)$$

$$SM_k = \sum_{j=1}^{N_{\text{react}}} K_j^r (AF_{k,j} - BF_{k,j}) \prod_{i=1}^{N_{\text{comp}}} (y_i \rho)^{BF_{i,j}}.$$

Здесь  $y_k = n_k / \rho N_A$  – мольно-массовая концентрация  $k$ -того компонента,  $\rho$  – плотность смеси,  $n_k$  – концентрация  $k$ -того компонента в смеси,

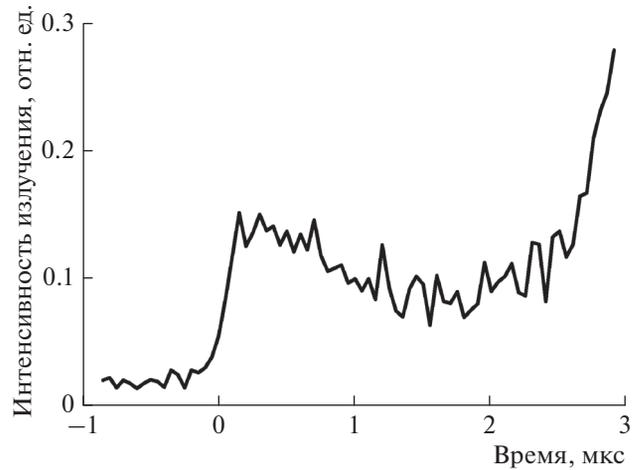


Рис. 1. Пример эволюции излучения аргона на длине волны 696 нм (соответствует переходу с уровня с энергией 13.33 эВ на уровень с энергией 11.55 эВ). Скорость ударной волны – 6.25 км/с.

$BF_{k,j}$  и  $AF_{k,j}$  – стехиометрические коэффициенты соответственно для реагентов и продуктов реакции,  $N_{\text{react}}$  – число рассматриваемых в системе реакций,  $N_{\text{comp}}$  – число рассматриваемых в смеси компонентов,  $K_j^f$  и  $K_j^r$  – константы скорости соответственно прямой и обратной реакций,  $\tau$  – характерное время жизни возбужденного состояния. Члены  $SP_k$  и  $SM_k$  описывают изменение  $k$ -того компонента в ходе прямой и обратной реакций соответственно.

Система (1) может быть упрощена, если на начальном этапе не учитывать изменение концентрации возбужденного состояния аргона за счет обратных реакций и реакций с электронами, а также рассматривать переходы только между ближайшими соседними уровнями. В этом случае изменение мольно-массовых концентраций основного ( $y_0$ ) и трех возбужденных уровней ( $y_1, y_2, y_3$ ) определяется из следующей системы:

$$\frac{dy_0}{dt} = -\rho K_{0-1}^{f,Ar} y_0 y_0,$$

$$\frac{dy_1}{dt} = \rho K_{0-1}^{f,Ar} y_0 y_0 - \rho K_{1-2}^{f,Ar} y_0 y_1, \quad (2)$$

$$\frac{dy_2}{dt} = \rho K_{1-2}^{f,Ar} y_0 y_1 - \rho K_{2-3}^{f,Ar} y_0 y_2 - \frac{1}{\tau} y_2,$$

$$\frac{dy_3}{dt} = \rho K_{2-3}^{f,Ar} y_0 y_2 - \rho K_{3-4}^{f,Ar} y_0 y_3 - \frac{1}{\tau} y_3.$$

Как следует из эксперимента, продолжительность  $t$  начального этапа составляет несколько микросекунд, т.е.  $t \sim 10^{-6}$  с. В первом приближении можно считать, что мольно-массовая концентрация аргона в основном состоянии на рассматриваемом интервале времени остается постоянной. В этом

случае из (2) можно последовательно определить изменение концентрации первого, второго и так далее возбужденных состояний.

Изменение концентрации аргона в первом и втором возбужденных состояниях определяется из следующих выражений:

$$y_1 = \frac{y_0 K_{0-1}^{f,Ar}}{K_{1-2}^{f,Ar}} \left( 1 - \exp\left\{-\rho K_{1-2}^{f,Ar} y_0 t\right\}\right),$$

$$y_2 = \frac{K_{0-1}^{f,Ar} y_0 y_0}{K_{2-3}^{f,Ar} y_0 + 1/\tau\rho} \left[ 1 - \exp\left\{-\rho \left( K_{2-3}^{f,Ar} y_0 + \frac{1}{\tau\rho} \right) t\right\}\right] -$$

$$- \frac{K_{0-1}^{f,Ar} y_0 y_0}{\left( K_{2-3}^{f,Ar} - K_{1-2}^{f,Ar} \right) y_0 + 1/\tau\rho} \times \quad (3)$$

$$\times \left[ \exp\left\{-\rho K_{1-2}^{f,Ar} y_0 t\right\} - \exp\left\{-\rho \left( K_{2-3}^{f,Ar} y_0 + \frac{1}{\tau\rho} \right) t\right\}\right].$$

Анализ выражений (3) показывает, что в данном приближении существование максимума на начальном участке невозможно. Таким образом, объяснить немонотонный характер изменения заселенности возбужденного состояния в рассматриваемом приближении не удастся.

Учет влияния электронов и дополнительных уровней энергии осуществляется в работе путем численного решения уравнений (1) с учетом следующего набора реакций:

- 1)  $Ar + M \rightarrow Ar_1 + M$ ,
- 2)  $Ar_1 + M \rightarrow Ar_2 + M$ ,
- 3)  $Ar_2 + M \rightarrow Ar_3 + M$ ,
- 4)  $Ar_2 + M \rightarrow Ar^+ + M + e^-$ ,
- 5)  $Ar_3 + M \rightarrow Ar^+ + M + e^-$ ,
- 6)  $Ar_2 \rightarrow Ar_1 + h\nu_1$ ,
- 7)  $Ar_3 \rightarrow Ar_1 + h\nu_2$ ,

где  $M = Ar, e^-$ ;  $Ar$  – аргон в основном состоянии;  $Ar_1$  – уровень, на который переходит аргон в результате излучения (в нашем случае это уровень с энергией 11.548 эВ);  $Ar_2$  – уровень, при переходе с которого наблюдается излучение на длине волны 696 нм (13.328 эВ, переход  $Ar_2 \rightarrow Ar_1$ , коэффициент Эйнштейна для данного перехода равен  $6.4e + 06 \text{ с}^{-1}$ );  $Ar_3$  – верхний уровень (энергия 14.499 эВ) перехода на длине волны 420 нм (переход  $Ar_3 \rightarrow Ar_1$ , коэффициент Эйнштейна для этого перехода равен  $9.7e + 05 \text{ с}^{-1}$ );  $Ar^+$  – ион аргона. Выражение для константы скорости возбуждения за счет столкновений с аргоном (реакции 1–3) имеет вид [26]

$$K_{m-n}^{f,Ar} \left[ \frac{\text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right] = 8.4 \cdot 10^9 T^{1/2} (\epsilon_{mn})^{-2.26} \times \quad (4)$$

$$\times (\epsilon_{mn} + 1.7 \cdot 10^{-4} T) \exp\left(-\frac{E_{mn}}{T}\right);$$

здесь и ниже  $\epsilon_{mn}$  выражается в эВ,  $E_{mn}$  – в К.

Выражение для константы скорости ионизации из возбужденного состояния ( $j$ ) –  $K_{j-i}^{f,Ar}$  (реакции 4, 5) имеет следующий вид [16]:

$$K_{j-i}^{f,Ar} \left[ \frac{\text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right] = 1.55 \cdot 10^9 (\epsilon_{ij})^{-3} \times \quad (5)$$

$$\times \exp(-\epsilon_{ji}/k_B T) \left[ \epsilon_{ij} + 1.7 \cdot 10^{-4} T \right].$$

Константы скорости реакций, в которых участвуют электроны, определяются выражением [38]

$$K \left[ \frac{\text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right] = N_A \exp\left(-\frac{\epsilon_{mn} \cdot 11605.4}{T_e}\right) \times \quad (6)$$

$$\times \left( \frac{T_e}{\epsilon_{mn}} \right)^{1/2} \sum_{n=0}^5 a_n \left\{ \lg\left(\frac{T_e}{\epsilon_{mn} \cdot 11605.4}\right) \right\}^n,$$

где  $a_0 = 9.4727 \cdot 10^{-8}$ ,  $a_1 = 1.491 \cdot 10^{-9}$ ,  $a_2 = -5.9294 \cdot 10^{-8}$ ,  $a_3 = 1.7977 \cdot 10^{-8}$ ,  $a_4 = 1.2962 \cdot 10^{-8}$ ,  $a_5 = -9.7203 \cdot 10^{-9}$ .

Константы скорости обратных реакций определяются из принципа детального равновесия [19]:

$$K_{ji}^r = K_{ij}^f \frac{g_i}{g_j} \exp\left(\frac{\epsilon_{ij}}{k_B T}\right).$$

Здесь  $\epsilon_{ij} = \epsilon_j - \epsilon_i$  – разница энергий между верхним и нижним уровнями энергии,  $g_i$  и  $g_j$  – статистические веса соответствующих энергетических уровней.

Параметры газа за фронтом ударной волны с учетом химических реакций определяются с использованием стандартных уравнений сохранения и уравнения состояния [31, 37]. Температура электронного газа определяется аналогично подходу, изложенному в работах [10, 37, 39].

На первом этапе моделирования осуществлялось последовательное “наращивание” рассматриваемых в модели уровней, а также учитывалось влияние электронов в каждом конкретном наборе рассматриваемых реакций. Рассматриваемые варианты представлены в табл. 1.

Результаты расчетов заселенности различных излучающих уровней (номер уровня  $> 1$ ) приведены на рис. 2–4. На первом этапе рассмотрен ограниченный набор реакций, учитывающий возможность образования первого и второго возбужденных состояний, а также ионизацию со второго возбужденного состояния в результате столкновений только с аргоном (вариант 1). Результаты изменения концентрации второго уровня представлены для этого случая на рис. 2 сплошной кривой. Как видно из этого рисунка, проявление немонотонного характера изменения концентра-

ции возбужденного состояния в данном случае не наблюдается. Аналогичный вывод был сделан выше из анализа выражения (3). На следующем этапе учитывалось влияние электронов. В данном случае набор рассматриваемых процессов представлен в строке 2 табл. 1. То есть в этом случае, в отличие от варианта 1, предполагалось, что изменение заселенности возбужденного состояния возможно не только в результате взаимодействия с атомами аргона, но и с электронами. Результаты представлены на рис. 2 штриховой кривой. Из рисунка видно, что учет влияния электронов приводит к появлению максимума заселенности на начальном участке. Интересно отметить, что добавление в модель процесса обеднения уровня за счет спонтанного излучения (вариант 3) не влияет на характер заселенности возбужденного состояния – обозначен на рис. 2 маркерами  $\circ$ . Данный факт отмечался также в работе [12].

Расчеты показывают, что увеличение количества рассматриваемых возбужденных уровней не оказывает влияния на эволюцию излучающего состояния на начальном этапе. Данные с расширенным набором возбужденных уровней (варианты 4–6) представлены на рис. 2 маркерами  $\Delta$ ,  $\square$  и  $\nabla$  соответственно. Как и для варианта 2, основное влияние оказывают реакции с участием электронов.

Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными по заселенности уровня с энергией 13.328 эВ представлено на рис. 3. На этом рисунке линией 1 показаны расчеты, выполненные с полным набором реакций 1–7 с учетом влияния электронов. Константы соответствующих реакций определялись из выражений (4)–(6). Хорошо видно, что результаты эксперимента (линия  $\delta$ ) предсказывают большую скорость заселения возбужденного состояния. Данный факт, очевидно, можно объяснить заниженными величинами констант скорости, используемых в вычислениях: образования первого возбужденного состояния из основного –  $K_{0-1}$ , образования второго возбужденного состояния из первого –  $K_{1-2}$ , и образования третьего состояния из второго 2 –  $K_{2-3}$ . Влияние различного набора констант скорости на результаты моделирования показаны на рис. 3 кривыми 2–7. Поскольку концентрация электронов сразу после прохождения ударной волны мала, изменение констант скорости процессов с участием электронов не учитывалось.

На рис. 3 приведены данные для следующего набора измененных констант скоростей реакций: 2 – константа скорости реакции 1  $K_{0-1}$  увеличена в 2.5 раза (остальные константы без изменений); 3 – константа  $K_{0-1}$  увеличена в 3.0 раза (остальные константы без изменений); 4 – константа  $K_{0-1}$  увеличена в 2.0 раза, константы скорости реакций 2 ( $K_{1-2}$ ), 3 ( $K_{2-3}$ ), 4 ( $K_{2-Ar^+}$ ) и 5 ( $K_{3-Ar^+}$ ) уменьшены в 2 раза. Из рис. 3 видно, что, варьируя величины

Таблица 1. Варианты рассматриваемых реакций

Номер варианта	Номер реакции	M
1	1, 2, 4	Ar
2	1, 2, 4	Ar, e <sup>-</sup>
3	1, 2, 4, 6	Ar, e <sup>-</sup>
4	1, 2, 3, 4, 5	Ar
5	1, 2, 3, 4, 5	Ar, e <sup>-</sup>
6	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7	Ar, e <sup>-</sup>

констант, можно приблизиться к моменту лавинообразования, наблюдаемому в эксперименте (кривая 4), однако совпадений по первому максимуму достичь не удалось. При этом в рассмотренных ситуациях увеличивалась только скорость процесса заселения первого возбужденного состояния из основного (константа  $K_{0-1}$ ), а остальные процессы замедлялись.

Интересно рассмотреть также влияние других констант, в частности констант перехода из одного возбужденного состояния в другое. На рис. 3 также представлены такого рода расчеты: 5 – константы скорости реакций 1 ( $K_{0-1}$ ), 2 ( $K_{1-2}$ ) и 3 ( $K_{2-3}$ ) увеличены в 2.0 раза, а константы реакций 4 ( $K_{2-Ar^+}$ ) и 5 ( $K_{3-Ar^+}$ ) уменьшены в 0.7 раза; 6 – константы скорости реакций 1, 2 и 3 увеличены в 1.5 раза, а константы реакций 4 и 5 уменьшены в 0.7 раза; 7 – константы скорости реакций 1, 2 и 3 увеличены в 2 раза, а константы реакций 4 и 5 уменьшены в 0.5 раза. Из рис. 3 видно, что данные изменения позволяют приблизиться к первому наблюдаемому в эксперименте максимуму (случай 7), но приводят к занижению времени начала лавинообразования примерно в два раза.

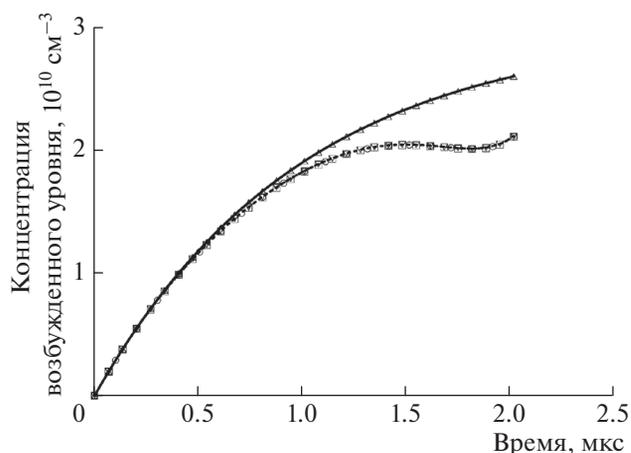
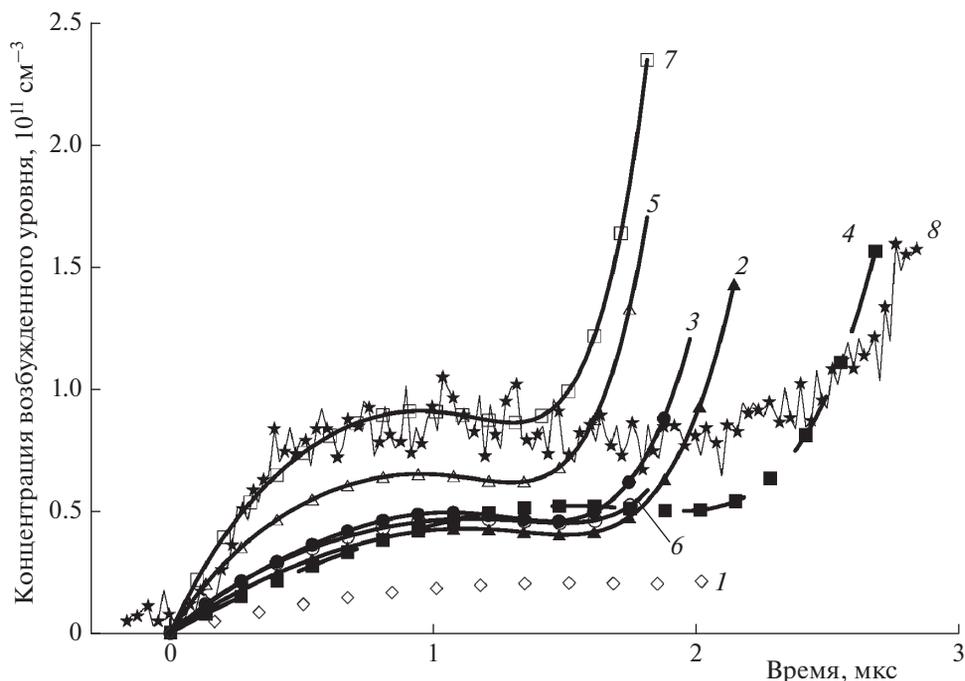
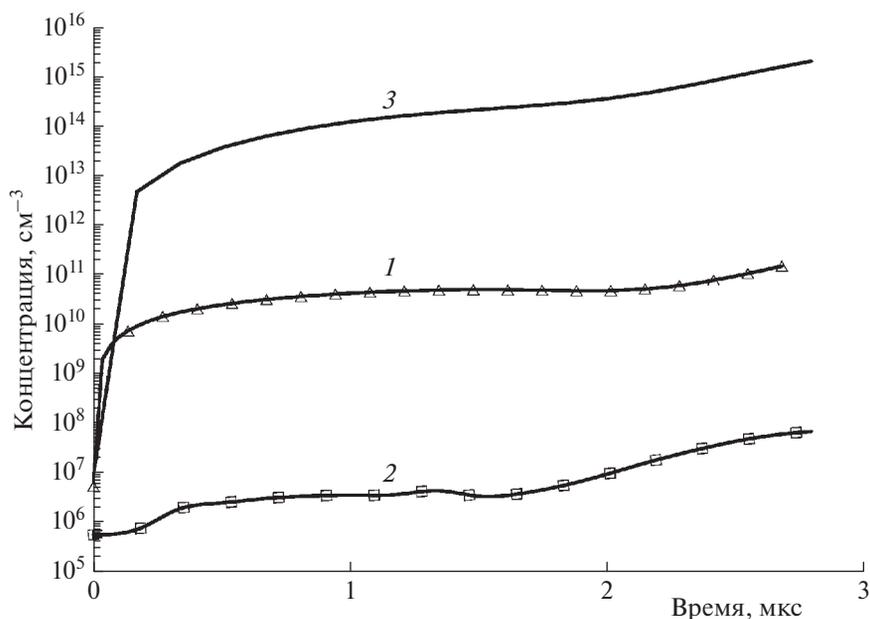


Рис. 2. Влияние многоуровневой модели атома аргона и электронов на эволюцию излучения: вариант 1 – сплошная линия, вариант 2 – штриховая линия, вариант 3 –  $\circ$ , вариант 4 –  $\Delta$ , вариант 5 –  $\nabla$ , вариант 6 –  $\square$ .



**Рис. 3.** Сравнение расчетных и экспериментальных данных для различных наборов констант скоростей реакций. Скорость ударной волны – 5.95 км/с, начальное давление – 1 Торр (пояснения см. в тексте)



**Рис. 4.** Заселенности двух возбужденных уровней: 1 – 639 нм (соответствует переходу с уровня с энергией 13.328 эВ на уровень с энергией 11.548 эВ) и 2 – 420 нм (соответствует переходу с уровня с энергией 14.499 эВ на уровень с энергией 11.548 эВ); 3 – изменение концентрации электронов во времени при скорости ударной волны 5.95 км/с и начальном давлении 1 Торр.

Таким образом, на величину заселенности излучающего состояния на начальном этапе основное влияние оказывают величины констант скорости образования первого возбужденного уров-

ня из основного состояния, а также константы перехода с одного возбужденного состояния на другие. Наличие перегиба объясняется реакциями с электронами.

На рис. 4 представлено сравнение заселенностей уровней с энергиями 13.328 и 14.499 эВ, а также изменение во времени концентрации электронов. Выбор величин констант аналогичен случаю 4 рис. 3. При переходе с уровня с энергией 13.328 эВ на уровень с энергией 11.548 эВ наблюдается излучение на длине волны 639 нм. При переходе с уровня с энергией 14.499 эВ наблюдается излучение на длине волны 420 нм. Видно, что заселенность верхнего возбужденного состояния примерно на четыре порядка меньше заселенности уровня с энергией 13.328 эВ; в то же время практически сразу наблюдается повышение концентрации электронов. Таким образом, представленные на рис. 3, 4 результаты показывают необходимость учета влияния электронов даже на начальном этапе после прихода ударной волны.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты экспериментального и численного исследования эволюции излучения чистого аргона за фронтом сильной ударной волны. Особое внимание уделяется исследованию начального этапа, т.е. до момента лавинообразования. Обсуждаются вопросы о необходимости учета влияния электронов, а также многоуровневой модели атома аргона для описания данного начального участка. Моделирование осуществляется на базе упрощенной пятиуровневой модели. Результаты моделирования показали, что учет большого количества энергетических уровней атома не оказывает существенного влияния на эволюцию излучения. Основное влияние оказывает учет наличия электронов, образующихся в результате ступенчатой ионизации. Показано влияние различных констант на характер заселенности излучающего уровня.

Работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 20-08-00343).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоцерковский О.М., Биберман Л.М., Бронин С.Я., Лагарьков А.Н., Фомин В.Н. // Теплофизика высоких температур. 1969. Т. 7. № 3. С. 529.
2. Wei H., Morgan R.G., Mcintyre T.J., Brandis A.M., Johnston C.O. // Proc. 47th AIAA Thermophysics Conf. Paper AIAA 2017-4531. 2017.
3. Johnston C.O., Brandis A.M. // J. Spacecr. Rockets. 2015. V. 52. № 1. P. 105.
4. Власов В.И., Залогин Г.Н., Прутько К.А., Чураков Д.А. // Космонавтика и ракетостроение. 2013. V. 70. № 1. P. 29.
5. Суржиков С.Т. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 10. С.49.
6. Lemal A., Jacobs C.M., Perrin M.Y. et al. // J. Thermophys. Heat Transf. 2016. V. 30. № 1. P. 197.
7. Куликов С.В. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 12. С.40.
8. Власов П.А., Смирнов В.Н., Тереза А.М. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 6. С. 35.
9. Petschek H.E., Rose P.H., Glick H.S., Kane A., Kantrowitz A. // J. Appl. Phys. 1955. V. 26. № 1. P. 83.
10. Petschek H., Byron S. // Ann. Phys. 1957. V. 1. № 3. P. 270.
11. Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 128. № 6. С. 233.
12. Harwell K.E., Jahn R.G. // Phys. Fluids. 1964. V. 7. № 2. P. 214.
13. Morgan E.J., Morrison R.D. // Ibid. 1965. V. 8. № 9. P. 1608.
14. Dobbins R.A. // AIAA J. 1970. V. 8. № 3. P. 407.
15. Bacri J., Gomes A.M. // J. Phys. D. Appl. Phys. 1978. V. 11. № 16. P. 2185.
16. Kaniel A., Igra O., Ben-Dor G., Mond M. // Phys. Fluids. 1978. V. 29. № 11. P. 3618
17. Постников Б.В., Яковлев В.И. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 17. С. 82.
18. Яковлев В.И. // Там же. 2006. Т. 32. № 11. С. 89.
19. Kapper M.G., Cambier J.L. // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. № 11. P. 113308.
20. Kelly A.J. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. № 5. P. 1723.
21. Wong H., Bershader D. // J. Fluid Mech. 1966. V. 26. № 3. P. 459.
22. McLaren T.I., Hobson R.M. // Phys. Fluids. 1968. V. 11. № 10. P. 2162.
23. Merilo M., Morgan E.J. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 5. P. 2192.
24. Wojciechowski P.H., Weymann H.D. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. № 4. P. 1369.
25. Glass I.I., Liu W.S. // J. Fluid Mech. 1978. V. 84. № 1. P. 55.
26. Vlček J., Pelikan V. // J. Phys. D. Appl. Phys. 1989. V. 22. P. 623.
27. Kano K., Suzuki M., Akatsuka H. // Plasma Sources Sci. Technol. 2000. V. 9. № 3. P. 314.
28. Tachibana K. // Phys. Rev. A. 1986. V. 34. № 2. P. 1007.
29. Суржиков С.Т. // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 7. С. 48.
30. Фомин В.М., Постников Б.В., Яковлев В.И. // Докл. АН. 2003. Т. 48. № 8. С. 418.
31. Быкова Н.Г., Забелинский И.Е., Козлов П.В., Левашов В.Ю., Шаталов О.П. // Физ.-хим. кинетика в газовой динамике. 2015. Т. 16. № 3; <http://chemphys.edu.ru/issues/2015-16-3/articles/577/>
32. Быкова Н.Г., Забелинский И.Е., Ибрагимов Л.Б., Козлов П.В., Левашов В.Ю., Шаталов О.П. // Физ.-хим. кинетика в газовой динамике. 2017. Т. 18. № 1. С. 1; <http://chemphys.edu.ru/issues/2017-18-1/articles/686/>

33. *Быкова Н.Г., Забелинский И.Е., Ибрагимова Л.Б., Козлов П.В., Левашов В.Ю., Шаталов О.П.* // Физ.-хим. кинетика в газовой динамике. 2018. Т. 19. № 1; <http://chemphys.edu.ru/issues/2018-19-1/articles/727/>
34. *Быкова Н.Г., Забелинский И.Е., Ибрагимова Л.Б., Козлов П.В., Стовбун С.В., Тереза А.М., Шаталов О.П.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 2. С. 35.
35. *Акимов Ю.В., Быкова Н.Г., Забелинский И.Е., Козлов П.В., Левашов В.Ю.* Экспериментальный комплекс “Ударная труба”. ИСТИНА, 2011; <https://istina.msu.ru/equipment/card/279166300/>
36. *Kramida A., Ralchenko Y., Reader J., Team N.A.* NIST Atomic Spectra Database (Ver. 5.7.1). Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 2019; [https://www.physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](https://www.physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)
37. Физико-химическая кинетика в газовой динамике. Справочник / Под ред. Черного Г.Г., Лосева С.А. М.: Научно-издательский центр механики, 2002. С. 368.
38. *Lennon M.A., Bell K.L., Gilbody H.V. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. № 3. P. 1285.
39. *Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т.* Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. М.: Наука, 1982.

## ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 544.452:544.427

### АККУМУЛЯЦИЯ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ ЧЕРЕЗ ФИГУРНУЮ ПРЕГРАДУ В БЕЗГАЗОВОЙ СИСТЕМЕ

© 2021 г. С. В. Костин<sup>1</sup>, П. М. Кришеник<sup>1\*</sup>, С. А. Рогачев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

\*E-mail: petr@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 17.09.2019;  
после доработки 11.08.2020;  
принята в печать 20.08.2020

С помощью двумерной математической модели проведен анализ динамики перехода волны горения между слоями многослойной системы через инертную преграду с учетом влияния геометрических характеристик элементов преграды и теплопотерь. Выявлены характерные параметры процесса, определяющие переход и установление стационарного волнового режима горения за преградой. Найдены оптимальные геометрические характеристики клиновидной преграды, обеспечивающие устойчивость перехода волны горения в неадиабатических условиях.

*Ключевые слова:* безгазовая система, зажигание, аккумуляция тепла, переходный процесс, устойчивость горения.

DOI: 10.31857/S0207401X21010076

#### ВВЕДЕНИЕ

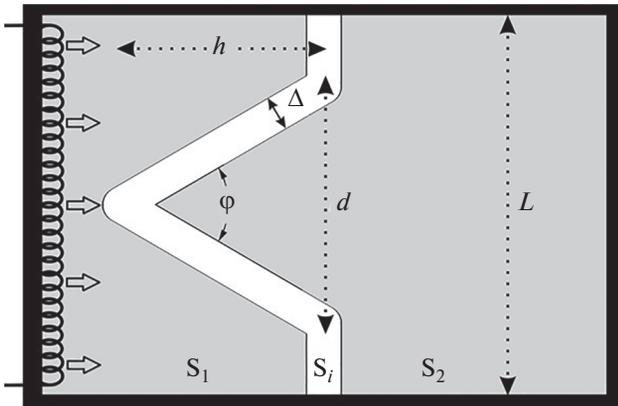
Обеспечение устойчивого перехода волны горения через границу раздела малогазовых систем необходимо для решения важной практической задачи — сокращения времени переходного процесса и повышения предела горения многослойных систем [1]. Под областью устойчивого переходного процесса горения подразумевается область параметров, при которых переход волны горения через границу контакта завершается выходом на установившийся режим ее распространения по поджигаемому составу [1–4].

Теоретический и экспериментальный анализы зажигания волной горения для термитных составов на основе сопоставления “избытков энтальпий”  $\Delta H$  (т.е. запасов тепла в зоне прогрева перед фронтом экзотермической реакции) был проведен в работах [1, 2], а для порохов и металлизированных гетерогенных составов — в [3, 4]. Аналитическое исследование режимов инициирования составных гетерогенных систем в предположении, что температура на границе раздела к моменту полного выгорания воспламенителя — известная величина, представлено в работе [5].

В работах [6, 7] предложены критерии для оценки устойчивости перехода фронта горения через границу раздела химически активных составов с различными теплофизическими параметрами. В [7] для анализа зажигания слоя многослойной системы волной горения использовался метод критического условия, который дает хоро-

шие результаты при нарастающих тепловых потоках в поджигаемый состав. Исследования прохождения волны горения систем с конденсированными продуктами реакции через плоскую преграду с учетом ее толщины и теплофизических свойств проведены в [8, 9]. В работе [9] экспериментально исследовано влияние разрушающейся плоской инертной преграды на переход горения между слоями. Был сделан вывод, что срыв горения в переходной зоне зависит не только от энергетических параметров воспламенителя и поджигаемой системы, но и от тепловой активности преграды. В работах [10, 11] теоретически и экспериментально исследовано горение безгазовых систем, разделенных инертной газовой прослойкой. В [11] представлены приближенные критерии для оценки осуществимости переходного процесса для конденсированных составов с различными теплофизическими параметрами в условиях конкурирующих механизмов теплопередачи в газовом зазоре — кондуктивного и лучистого.

Нестационарный выход на установившийся волновой режим в поджигаемом слое в зависимости от формы преграды, внешних теплопотерь, теплофизических и энергетических параметров слоев является нетривиальной, ранее неисследованной задачей. Целью работы было изучение распространения волны горения по слоевой системе, состоящей из экзотермически реагирующих безгазовых конденсированных слоев, разделенных внедренной инертной преградой, имеющей клинообразную форму. С помощью двумерной



**Рис. 1.** Схема модели для расчета переходных режимов горения через фигурную (“клиновидную”) преграду. Стрелками указано направление движения фронта горения от торца – места его инициирования.

математической модели проведен анализ динамики перехода волны горения между слоями через инертную преграду с учетом влияния геометрических характеристик элементов преграды и теплопотерь.

### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

На рис. 1 представлена схема системы, состоящей из двух химически активных слоев, разделенных фигурной преградой. Преграда толщиной  $\Delta$  имеет форму клина с “плечиками”, угол клина направлен навстречу фронту горения. Предполагалось, что как реагенты, так и продукты экзотермической реакции представляют собой конденсированные вещества и превращаются по безгазовому механизму. Двумерная нестационарная математическая модель описывает горение тонких слоев с конденсированными продуктами реакции. Для учета теплопотерь в окружающую среду с поверхности слоя вводится эффективный коэффициент теплообмена  $\alpha$ . Распределением температуры по толщине слоя и теплопотерями через боковую поверхность пренебрегаем.

Безразмерная система уравнений, описывающая горение химически активных слоев  $S_1$  и  $S_2$ , разделенных преградой  $S_i$ , имеет следующий вид:

$$\partial_\tau \theta = \partial_\xi (\partial_\xi \theta) + \partial_\zeta (\partial_\zeta \theta) + F(\theta, \eta) / \gamma - \alpha(\theta - \theta_0).$$

Уравнение теплопереноса для инертного слоя  $S_i$ :

$$\partial_\tau \theta = \partial_\xi (\delta_i \partial_\xi \theta) + \partial_\zeta (\delta_i \partial_\zeta \theta) - \alpha(\theta - \theta_0).$$

Уравнения макрокинетики экзотермического превращения химически активных слоев:

$$F(\theta, \eta) = \partial_\tau \eta = \begin{cases} \gamma(1 - \eta) \exp(\theta / (1 + \beta\theta)), & 0 \leq \eta \leq 1, \\ 0, & \eta > 1. \end{cases}$$

Начальные условия для химически активных слоев  $S_1$  и  $S_2$  –

$$\theta = \theta_0, \quad \eta = 0,$$

для инертного слоя  $S_i$  –

$$\theta = \theta_0.$$

Граничные условия на боковой поверхности:

$$\zeta = 0, \quad 0 < \xi < \infty: \partial \theta_\xi |_{\zeta=0} = 0,$$

$$\zeta = l, \quad 0 < \xi < \infty: \partial \theta_\xi |_{\zeta=l} = 0,$$

$$\xi \rightarrow \infty, \quad 0 < \zeta < L: \partial \theta_\xi |_{\xi=\infty} = 0.$$

Инициирование горения осуществляется с торца слоя (граница области  $S_1$ ) постоянным источником тепла при

$$\xi = 0, \quad 0 < \zeta < L: \theta |_{\xi=0} = \theta_{ign}.$$

На границе иницирующего химически активно-го и инертного слоев используются законы непрерывности потоков тепла и температуры:

$$\partial \theta_{\bar{n}} |_- = \delta_{\lambda_i} \partial \theta_{\bar{n}} |_+, \quad \theta |_- = \theta |_+.$$

Непрерывность потоков тепла и температуры на границе контакта инертного и второго химически активного слоев имеет вид

$$\delta_{\lambda_i} \partial \theta_{\bar{n}} |_- = \partial \theta_{\bar{n}} |_+, \quad \theta |_- = \theta |_+.$$

В приведенных выше уравнениях  $\eta$  – глубина превращения конденсированных реагентов,  $\bar{n}$  – нормаль к границе преграды,  $\theta$  – температура,  $\theta_{ign}$  – температура иницирования,  $\tau$  – время,  $\xi$  и  $\zeta$  – пространственные переменные;  $\gamma, \beta, \delta_i$  – параметры, связанные с размерными переменными и параметрами системы следующими соотношениями:  $t_* = RT_*^2 k^{-1} \exp(E/RT_*) c/QE$  – время,  $x_* = [(\lambda/c\rho)t_*]^{0.5}$  – масштаб длины,  $T_* = T_0 + Q/c$  – характерная температура процесса,

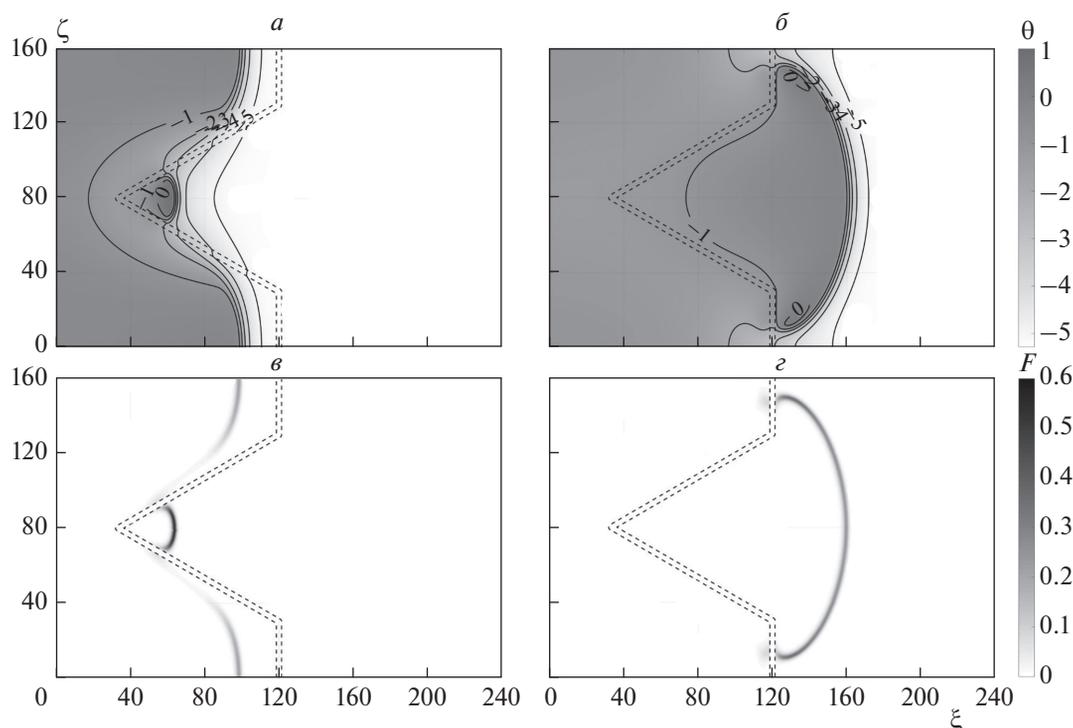
$$\theta = E(T - T_*) / RT_*^2, \quad \theta_0 = E(T_0 - T_*) / RT_*^2,$$

$$\tau = t/t_*, \quad \xi = x/x_*, \quad \zeta = y/x_*,$$

$$\delta_i = (\lambda_i/c_i\rho_i) / (\lambda/c\rho).$$

Параметры:  $\gamma = RT_*^2 c/EQ$  – отношение ширины зоны реакции к ширине зоны прогрева в волне горения в первом слое;  $\beta = RT_*/E$  – температурная чувствительность скорости реакции;  $T_0$  – начальная температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $k, E$  и  $Q$  – предэкспонент, энергия активации и тепловой эффект реакции;  $c_i, c, \rho_i, \rho, \lambda_i, \lambda$  – соответственно теплоемкости, плотности, коэффициенты теплопроводности инертного и реагирующих слоев;  $\delta_{\lambda_i} = \lambda_i/\lambda, \alpha$  – коэффициент внешних теплопотерь. При проведении расчетов теплофизические характеристики слоев принимались постоянными.

Переход фронта горения через границу раздела составов в общем случае целесообразно рассматривать состоящим из нескольких этапов. Первый этап – приближение горения к преграде, при котором происходит тепловое взаимодей-



**Рис. 2.** Поля температуры  $\theta$  (а, б) и тепловыделения  $F$  (в, г) в различные моменты времени. Параметры системы:  $\beta = 0.1667$ ,  $\gamma = 0.1894$ ,  $\theta_0 = -5.28$ ,  $\Delta = 3$ ,  $\delta_{\lambda_i} = 5$ ,  $\delta_i = 1.667$ ,  $\alpha = 1.5 \cdot 10^{-4}$ ,  $L = 160$ ,  $d = 100$ ,  $\varphi = 60^\circ$ ,  $\tau = 800$  для случаев а и в,  $\tau = 1550$  для случаев б и г.

ствии фронта горения с инертной преградой и поджигаемым слоем. Вторым этапом — зажигание химически активного слоя за преградой. Третьим этапом — формирование и распространение установившегося фронта за преградой. Срыв горения может произойти на каждом из этапов (на первом и третьем этапах реализуется предел по горению, на втором — предел по зажиганию).

При переходе горения между слоями форма преграды определяет направление вектора теплового потока от раскаленных продуктов горения в глубь поджигаемого слоя. При зажигании слоя через инертную преграду плотность теплового потока, передаваемая поджигаемому слою, зависит от геометрических параметров инертной преграды: формы и соотношения размеров ее элементов.

### ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ

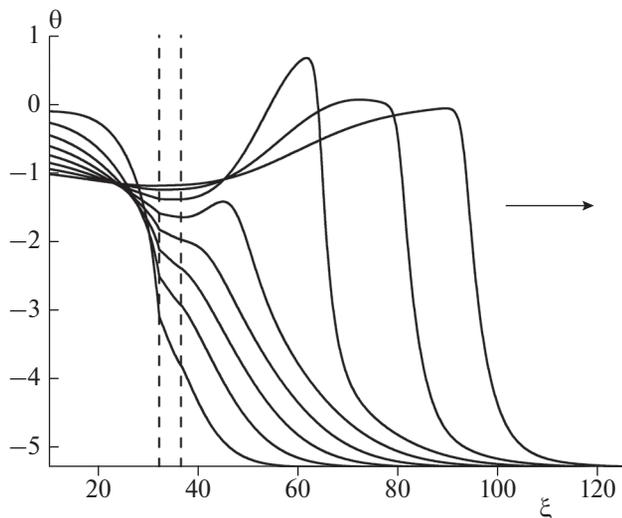
Горение многослойной системы исследовалось в параметрической области устойчивого распространения горения в химически активных слоях [12, 13] без учета возможности формирования неоднородных волновых структур [14]. На переход волн горения между слоями могут оказывать влияние и фазовые превращения в области контакта слоев [15]. Влияние фактора устойчивости горения к бесконечно малым возмущениям в данной работе не рассматривалось.

Переход горения через инертную преграду исследовался при постоянной длине основания  $d$  и варьируемом угле  $\varphi$ , а также при изменяющемся  $d$  и постоянной высоте клина  $h = (d/2)\text{ctg}(\varphi/2)$  — все величины безразмерные. В первом случае угол острия клина изменялся в пределах значений  $30^\circ \leq \varphi \leq 180^\circ$ , во втором —

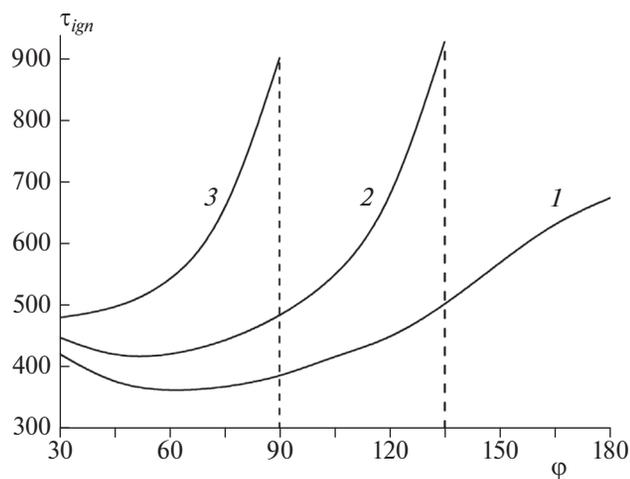
$$0 < \varphi \leq 2\text{arctg}(d/2h).$$

Теплофизические параметры слоев удовлетворяли условию  $\lambda_{cp}/\lambda_i c_i \rho_i < 1$ , что соответствует переходу волны горения через преграду с высокой теплопроводностью и плотностью, например металлическую. При указанном соотношении параметров по мере приближения фронта реакции к преграде температура и скорость горения снижаются. Падение скорости тепловыделения в окрестности границы раздела может привести к срыву горения (потуханию) перед преградой. Зажигание слоя за преградой реализуется в индукционном режиме, прогрев поджигаемой системы за счет теплового потока от продуктов горения происходит фактически по законам инертного теплообмена.

На рис. 2 представлены поля температуры  $\theta$  и тепловыделения  $F(\theta, \eta)$  в различные моменты времени  $\tau$  переходного процесса. Прогрев слоя после достижения фронтом горения преграды приводит к воспламенению в области  $S_2$ . За преградой в области острия клина формируется вы-



**Рис. 3.** Пространственно-временное распределение температуры на оси клина ( $\xi = 80$ ) для системы со следующими параметрами:  $\beta = 0.1667$ ,  $\gamma = 0.1894$ ,  $\theta_0 = -5.28$ ,  $\Delta = 3$ ,  $\delta_{\lambda i} = 5$ ,  $\delta_i = 1.667$ ,  $\alpha = 1.5 \cdot 10^{-4}$ ,  $L = 160$ ,  $d = 100$ ,  $\varphi = 60^\circ$ . Временной шаг между кривыми  $\Delta t = 100$ . Стрелкой указано направление движения фронта.



**Рис. 4.** Зависимости времени задержки зажигания  $\tau_{ign}$  от угла  $\varphi$  при разных значениях теплопотерь:  $\alpha = 0$  (кривая 1),  $\alpha = 1.5 \cdot 10^{-4}$  (кривая 2),  $\alpha = 3 \cdot 10^{-4}$  (кривая 3). Параметры системы:  $\beta = 0.1667$ ,  $\gamma = 0.1894$ ,  $\theta_0 = -5.28$ ,  $\Delta = 3$ ,  $\delta_{\lambda i} = 5$ ,  $\delta_i = 1.667$ ,  $L = 160$ ,  $d = 100$ .

сокотемпературный фронт, распространяющийся в направлении основания клина (рис. 2а, в). Кривизна зоны реакции зависит от интенсивности и характера теплообмена с преградой и изменяется по ходу распространения горения.

Для анализа перехода горения через инертную преграду на рис. 3 представлено одномерное пространственно-временное распределение температуры в осевом сечении клина. Вертикальные штриховые линии обозначают инертную преграду.

ду. Индукционный прогрев во время депрессии и аккумуляция энергии с учетом геометрического фактора приводят к резкому ускорению химической реакции за преградой и росту температуры горения до сверхадиабатических значений.

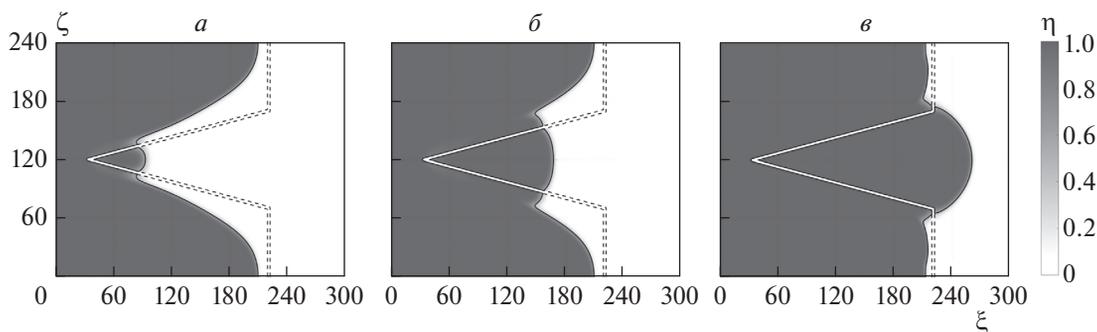
По мере движения фронта горения в клине в силу геометрического фактора происходит постоянное увеличение оттока тепла из зоны реакции в зону прогрева, что приводит к уменьшению скорости распространения фронта. При выходе горения из клина формируется дугообразный фронт (рис. 2б, г). В дальнейшем горение распространяется по всей ширине образца  $L$ . При данных теплопотерях развитие горения за преградой приводит к формированию устойчивого плоского фронта.

Важным параметром, характеризующим переходный процесс горения, является время задержки зажигания,  $\tau_{ign}$  – интервал времени от достижения нулевого градиента температуры за преградой до достижения значения глубины превращения  $\eta = 0.5$  перед преградой.

На рис. 4 представлена зависимость времени задержки зажигания  $\tau_{ign}$  от угла клиновидной преграды  $\varphi$  при различных значениях теплопотерь  $\alpha$ . Время  $\tau_{ign}$  рассчитывалось для процесса горения в осевой части клина, так как именно здесь наблюдались первые вспышки за преградой. Численный анализ перехода горения за преграду проводился при постоянном значении основания клина  $d$  и ширине слоя  $L$ . В адиабатических условиях (рис. 4, кривая 1,  $\alpha = 0$ ) время задержки зажигания максимально при  $\varphi = 180^\circ$ , т.е. при переходе горения через плоскую преграду. При  $\alpha = 1.5 \cdot 10^{-4}$  и  $\varphi > 135^\circ$  (кривая 2) или при  $\alpha = 3.0 \cdot 10^{-4}$  и  $\varphi > 90^\circ$  (кривая 3) переход горения через преграду не реализуется.

Из численного анализа установлено, что для каждого угла  $\varphi$  существуют критические теплопотери  $\alpha_{cr,i}$ , при которых достигаются пределы по зажиганию слоя за преградой. Для углов  $\varphi$ , равных  $30^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $150^\circ$ ,  $180^\circ$ , критические значения  $\alpha_{cr,i}$  составили  $4.7 \cdot 10^{-4}$ ,  $4.0 \cdot 10^{-4}$ ,  $3.0 \cdot 10^{-4}$ ,  $2.1 \cdot 10^{-4}$ ,  $1.5 \cdot 10^{-4}$ ,  $1.2 \cdot 10^{-4}$  соответственно.

На рис. 5 представлены поля и изолинии глубины превращения  $\eta = 0.5$ , положение которых соответствует границам распространения экзотермической реакции при различных значениях  $\alpha$ . Рисунок 5а соответствует случаю, когда зажигание внутри клина не завершилось распространением фронта горения. С уменьшением теплопотерь  $\alpha$  срыв горения происходит на значительном расстоянии от острия клина (рис. 5б). Причина срыва в обоих случаях связана с изменением условий теплообмена с инертной преградой в процессе инициирования и распространения



**Рис. 5.** Поля глубины превращения после срыва горения для различных значений  $\alpha$ . Изолиния соответствует значению  $\eta = 0.5$ . Параметры системы:  $\beta = 0.1667$ ,  $\gamma = 0.1894$ ,  $\theta_0 = -5.28$ ,  $\Delta = 3$ ,  $\delta_{\lambda i} = 5$ ,  $\delta_i = 1.667$ ,  $L = 240$ ,  $\varphi = 30^\circ$ ,  $\alpha = 5.328 \cdot 10^{-4}$  (а),  $5.3275 \cdot 10^{-4}$  (б);  $4.8 \cdot 10^{-4}$  (в).

фронта горения в клине, расширением и изменением кривизны зоны реакции [16] и внешними теплопотерями. По той же причине происходит срыв пламени при выходе фронта горения из клина (рис. 5в). При дальнейшем уменьшении уровня теплопотерь  $\alpha$  формируется устойчивый фронт горения в поджигаемом слое.

Критические теплопотери, связанные с зажиганием состава за преградой в области острия клина,  $\alpha_{cr,i}$ , и формированием фронта горения при выходе горения из клина,  $\alpha_{cr}$ , различаются при выбранных параметрах незначительно. Проведено численное исследование переходных процессов горения при изменении характерных размеров клина  $d$  и угла  $\varphi$  при постоянной высоте клина  $h$ . На рис. 6 представлена зависимость кри-

тических теплопотерь  $\alpha_{cr}$  от отношения  $d/L$ . Параметрическая область, ограниченная зависимостью  $\alpha_{cr}(d/L)$ , соответствует области устойчивого перехода горения через инертную преграду, т.е. теплопотерям, при которых после инициирования горения формируется фронт в поджигаемом слое. Существует оптимальное значение  $d/L$ , при котором горение переходит через клинообразную преграду при максимальных значениях  $\alpha_{cr}$  (см. рис. 6).

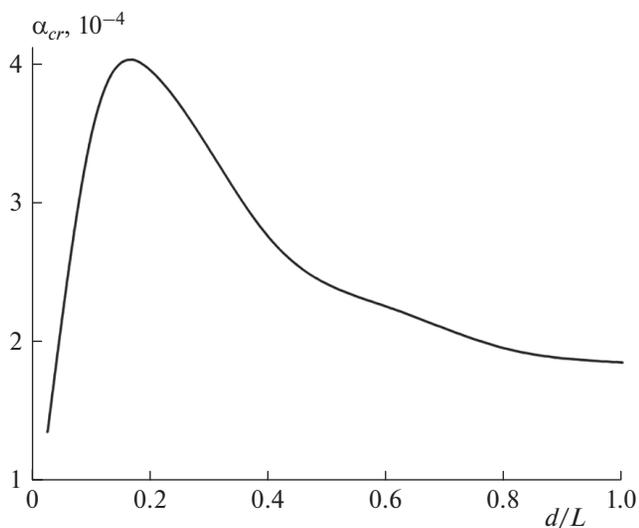
Таким образом, сопоставление критических теплопотерь в переходном процессе горения для клинообразной и плоской преград свидетельствует об эффективности аккумуляции тепла для обеспечения выхода горения на установившийся волновой режим.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аккумуляция тепловой энергии с использованием инертной преграды клиновидного типа может применяться в безгазовых слоевых системах для повышения устойчивости переходных процессов горения плоских образцов и увеличения их устойчивости к теплопотерям во внешнюю среду. Численный анализ с помощью двумерной модели выявил зависимость параметров области устойчивого перехода горения через инертную преграду от ее геометрических характеристик. Существуют оптимальные геометрические характеристики инертной клиновидной преграды для устойчивого перехода безгазового горения между химически активными слоями.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Струнина А.Г., Барзыкин В.В. // Archivum Combust. 1985. V. 5. № 5. P. 191.
2. Струнина А.Г., Мартемьянова Т.М., Барзыкин В.В., Ермаков В.И. // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 10. № 4. С. 518.



**Рис. 6.** Зависимость критических значений теплопотерь  $\alpha$  от отношения длины  $d$  “плеча” клиновидной преграды к ширине кюветы. Параметры системы:  $\beta = 0.1667$ ,  $\gamma = 0.1894$ ,  $\theta_0 = -5.28$ ,  $\Delta = 3$ ,  $L = 600$ ,  $h = 86.5$ .

3. Симоненко В.Н., Зарко В.Е., Кискин А.Б. и др. // Там же. 1983. Т. 19. № 5. С. 62.
4. Симоненко В.Н., Зарко В.Е., Кискин А.Б. Исследование нестационарных режимов горения баллистических порохов. Препринт. Новосибирск: ИХКиГ, 1980.
5. Ассовский И.Г. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 1. С. 124.
6. Костин С.В., Струнина А.Г., Барзыкин В.В. // Физика горения и взрыва. 1986. Т. 22. № 1. С. 93.
7. Костин С.В., Струнина А.Г., Барзыкин В.В. // Там же. 1987. Т. 23. № 6. С. 56.
8. Берман В.С., Новиков С.С., Рязанцев Ю.С. // ДАН СССР. 1973. Т. 211. № 5. С. 1153.
9. Костин С.В., Струнина А.Г. // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 25. № 5. С. 19.
10. Vadchenko S.G., Boyarchenko O.D., Sytshev A.E., Sachkova N.V. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2013. V. 22. № 1. P. 46; <https://doi.org/10.3103/S1061385213010135>
11. Кришеник П.М., Костин С.В., Рогачев С.А. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 8. С. 52; <https://doi.org/10.1134/S0207401X18080101>
12. Шкадинский К.Г., Хайкин Б.И., Мержанов А.Г. // Физика горения и взрыва. 1971. Т. 7. № 1. С. 19.
13. Махвиладзе Г.М., Новожилов Б.В. // Прикл. механика и техн. физика. 1971. № 5. С. 51.
14. Кришеник П.М., Костин С.В., Озерковская Н.И., Шкадинский К.Г. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 2. С. 45; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19020092>
15. Шкадинский К.Г., Озерковская Н.И., Кришеник П.М. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 3. С. 13; <https://doi.org/10.7868/S0207401X18030032>
16. Aldushin A.P., Matkowsky B.J. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 1995. V. 4. № 1. P. 5; <https://doi.org/10.3103/S1061386215030048>

**ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ  
ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НИТРОПИРАЗОЛОВ**

© 2021 г. Г. М. Назин<sup>1</sup>, **В. В. Дубихин<sup>1</sup>**, И. Л. Далингер<sup>2</sup>, А. И. Казаков<sup>1\*</sup>, А. В. Набатова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: akazakov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 27.12.2019;

после доработки 15.06.2020;

принята в печать 22.06.2020

На примере реакций термического разложения нитропиразолов в растворе изучена возможность идентификации согласованного механизма разложения С-нитросоединений по зависимости скорости реакции от полярности растворителя.

*Ключевые слова:* нитропроизводные пиразола, разложение в растворах, полярный эффект растворителя, согласованный механизм.

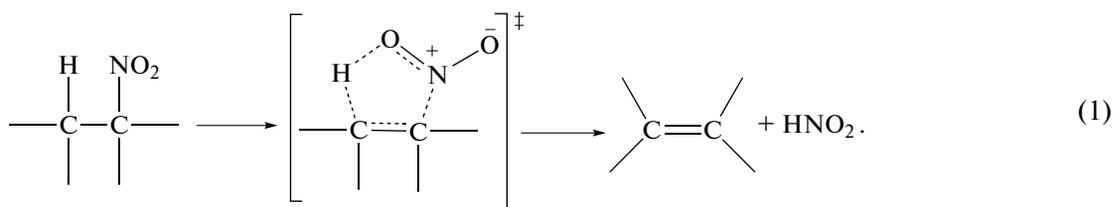
DOI: 10.31857/S0207401X21010118

**ВВЕДЕНИЕ**

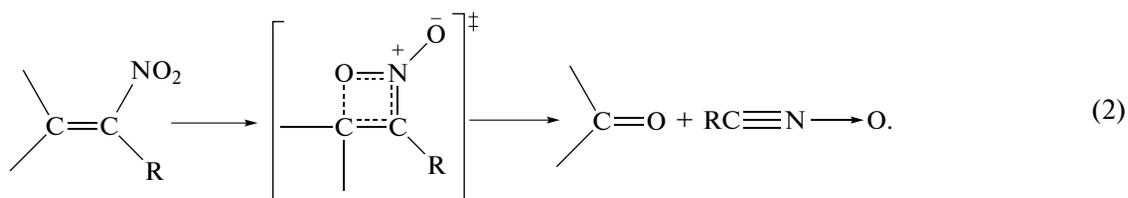
Предпринятое в данной работе исследование термического разложения нитропроизводных пиразола в растворах связано в основном с необходимостью решения актуальной для С-нитросоединений проблемы – нахождением новых способов идентификации согласованного механизма разложения этих соединений. Результаты квантово-химических расчетов энергии активации [1] и обширный экспериментальный материал (см. обзор [2] и более поздние работы [3, 4]) показывают, что при разложении алифатических и ароматических

С-нитросоединений в основном реализуются два механизма: простой, заключающийся в разрыве связи С–N, и более сложный, согласованный распад, при котором одновременно разрываются и образуются две связи. Простой механизм изучен более детально, хотя согласованные реакции распространены не менее широко. Согласно работам [1] и [2] к ним относятся следующие типы реакций.

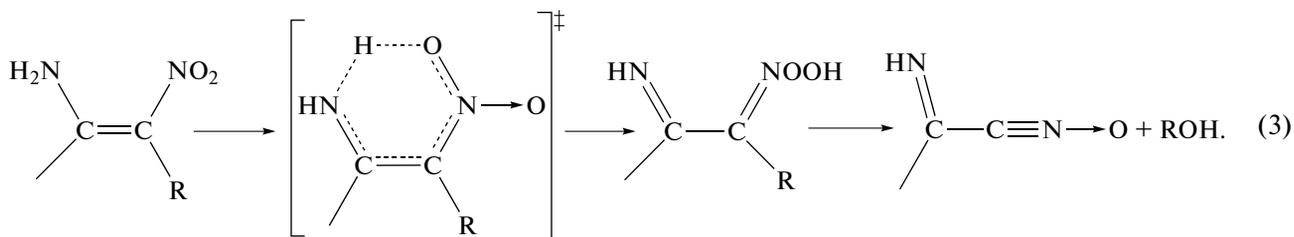
1. Элиминирование HNO<sub>2</sub> из мононитроалканов, имеющее циклическое пятичленное переходное состояние:



2. Внутримолекулярное окисление нитроалкенов, идущее через переходное состояние типа оксазет:



3. Перегруппировка в аци-форму через 1,5-сигматропный сдвиг водорода нитроалкенов с заместителями OH, NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> в *цис*-положении:



4. Эта же перегруппировка *o*-нитропроизводных анилина, фенола и толуола.

5. Разложение полинитропроизводных бензола с *орто*-расположением нитрогрупп по 2-му типу реакций. Фактически реакции 2-го и 3-го типов охватывают все непредельные алифатические и *орто*-замещенные ароматические нитросоединения.

Экспериментальное доказательство механизма этих реакций основано на значениях кинетических параметров. Согласно теории мономолекулярных реакций [5] разрыв связи C–N, сопровождающийся образованием двух больших групп, должен иметь предэкспоненциальный множитель  $A > 10^{14} \text{ c}^{-1}$  и энергию активации близкую к энергии диссоциации связи C–N,  $E_{\text{акт}} = D(\text{C}-\text{N})$ . Такое сочетание кинетических параметров у согласованных реакций не встречается. Все они имеют  $A < 10^{13} \text{ c}^{-1}$  и  $E_{\text{акт}} < D(\text{C}-\text{N})$ .

Для нескольких нитроалканов и одного нитроолефина,  $\text{PhC}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{NO}_2$ , согласованный механизм распада был доказан по составу первичных продуктов разложения [2]. Однако точное определение кинетических параметров и тем более анализ продуктов требуют трудоемких исследований, которые к тому же не всегда выполнимы.

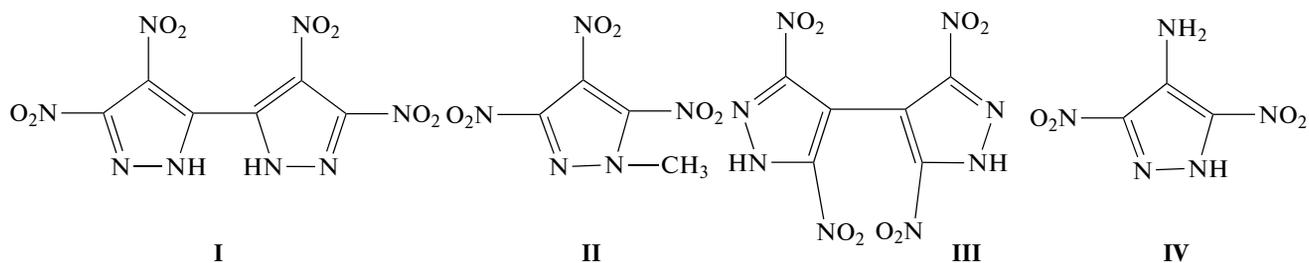
Еще одна возможность идентификации согласованного механизма связана с изучением влияния полярности среды на скорость реакции при проведении реакции в растворах. Влияние полярности на скорость обусловлено неспецифической сольватацией дипольных частиц. При этом адекватной мерой полярности считается относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  [6]. В переходном состоянии простых реакций происходит лишь небольшое удлинение связи C–N, дипольный момент и сольватация молекулы при этом изменяются мало, и скорость реакции от  $\epsilon$  не зависит. В переходном состоянии согласованных реакций из-за сильного изменения простран-

ственного расположения атомов и разной полярности разрывающихся и образующихся связей дипольный момент может измениться, и тогда скорость будет зависеть от  $\epsilon$ .

Систематические исследования указанных выше C-нитросоединений в растворах не проводились, они изучались только в газовой фазе. Перенос этих реакций в раствор с целью отработки новой методики затруднен, в основном из-за высокой температуры разложения. Сравнительно недавно было найдено [7, 8], что распад ди- и тринитропроизводных пиразола тоже протекает по согласованному механизму. Причем эти реакции идут в жидкой фазе при значительно более низких температурах, чем у других нитросоединений. Именно по этой причине в данной работе, которая, по-видимому, является первой попыткой изучения влияния растворителя на скорость согласованных реакций при высоких температурах, в качестве объектов исследований выбраны нитропроизводные пиразола. В этом классе соединений, отличающемся большим разнообразием структур, встречаются реакции 2-го и 3-го типов. В работе планировалось прежде всего экспериментально проверить: сохраняется ли при температурах выше 200 °C ряд полярности растворителей, установленный по величине  $\epsilon$  при низкой температуре, какие растворители пригодны для работы при высоких температурах и на какие типы согласованных реакций влияет полярность среды.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были использованы 3,3',4,4'-тетранитро-2*H*,2*H'*-3,3'-бипиразол-5,5' (I), 1-метил-3,4,5-тринитропиразол (II), 3,3',5,5'-тетранитро-1*H*,1*H'*-бипиразол-4,4' (III) и 4-амино-3,5-динитро-1*H*-пиразол (IV).



Эти соединения синтезированы по методикам, приведенным в работах [9–11].

Растворители, использованные для создания ряда полярности, приведены в табл. 1. Все эти соединения доступны, стабильны по крайней мере до 350 °С, имеют очень высокие критические температуры и в максимально возможной степени охватывают интервал изменения  $\epsilon$ .

Кинетику реакций измеряли манометрическим методом. Использовалась описанная ранее [7] установка, позволяющая измерять давление до 40 атм компенсационным методом в стеклянных ампулах. Для удобства сравнения температуры опытов выбирали так, чтобы значения констант скорости лежали в интервале  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  с $^{-1}$ . Скорости газовыделения измерены при концентрации растворов 1 мас.%. Примеры кинетических кривых разложения соединений I–IV в нитробензоле и дифениле приведены на рис. 1. Во всех случаях наблюдается первый порядок реакции. Константы скорости первого порядка  $k_1$  приведены в табл. 2. В случае разложения соединений I и III в дифениле и нитробензоле значения  $k_1$  определены из двух параллельных опытов. Расхождение не превышает 10%.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прежде чем анализировать зависимость константы скорости  $k_1$  от полярности растворителя, необходимо показать надежность методики измерения  $k_1$  в растворах и обосновать правильность механизма, выбранного для каждого из изученных соединений. В связи с этим полезно также провести сравнение результатов, полученных в

растворах, с литературными данными по разложению в расплаве.

Основное исследование выполнено на примере соединения I, имеющего в ряду динитропроизводных пиразола самую высокую скорость разложения. Распад I в расплаве исследован в работе [12]. Реакция протекает по уравнению 1-го порядка и имеет  $E_{\text{акт}} = 161.4$  кДж/моль и  $\lg(A, \text{с}^{-1}) = 13.23$ . Расчет с использованием этих величин дает для  $k_1$  значения  $6.4 \cdot 10^{-5}$  с $^{-1}$  при 210 °С и  $3.2 \cdot 10^{-4}$  с $^{-1}$  при 230 °С. По данным табл. 2 в нитробензоле при этих же температурах константы  $k_1$  равны соответственно  $5.6 \cdot 10^{-5}$  с $^{-1}$  при 210 °С и  $2.0 \cdot 10^{-4}$  с $^{-1}$  при 230 °С. Наблюдается неплохое соответствие данных для расплава и нитробензола. По-видимому, значения диэлектрической проницаемости расплава I и нитробензола тоже близки.

Главным инструментом при выборе конкретного механизма согласованной реакции служит квантовохимический расчет энергии активации для разных каналов распада и выявление реакции, для которой эта величина является наименьшей. Расчеты  $E_{\text{акт}}$ , выполненные для нитропиразолов [13], не охватывают всех возможных путей превращения и не дают следовательно полного представления о конкуренции разных путей разложения. Поэтому при выборе механизма изученных соединений мы ориентировались на более полные данные, полученные для моонитроолефинов и *o*-динитробензола — непредельных нитросоединений, к типу которых относятся нитропиразолы. В обзорной работе [1] показано, что наиболее выгодным механизмом разложения нитроолефинов и *o*-динитробензола является внутримолекулярное окисление нитрогруппой соседнего атома уг-

Таблица 1. Характеристики соединений, использованных в качестве растворителей

Соединение	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$\epsilon$ (при 25 °С)
Дифенил	296	2.0
<i>o</i> -Дихлорбензол	180	5.62
Бензонитрил	191	25.2
Нитробензол	210	36.0
Сульфолан	285	41.0
<i>m</i> -Динитробензол	302	—

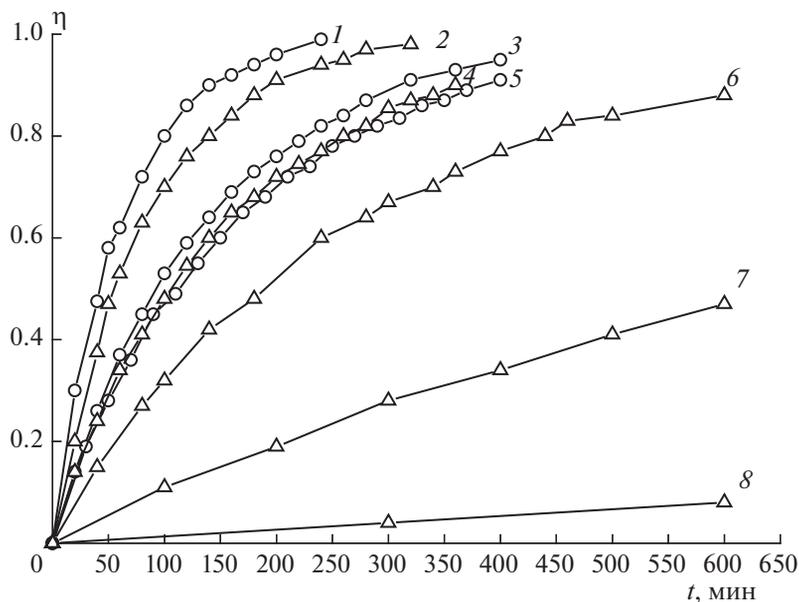


Рис. 1. Зависимость глубины разложения ( $\eta$ ) соединений I–IV в нитробензоле (о) и дифениле ( $\Delta$ ). Концентрация – 1.0 мас.%. Перечислены: соединение и температура ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1 – II, 220; 2 – I, 230; 3 – III, 260; 4 – IV, 240; 5 – IV, 240; 6 – III, 300; 7 – I, 230; 8 – II, 220.

лерода (реакция (2)), а для нитроолефинов с водородсодержащими заместителями ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3$ ) при двойной связи и аналогичных *орто*-производных нитробензола таким процессом является перегруппировка в аци-форму через 1,5-сигматропный сдвиг водорода (реакция (3)). Поэтому можно принять, что распад соединений I, II и III идет через окисление, а соединение IV в первом акте изомеризуется в аци-форму.

При переходе от дифенила к нитробензолу наблюдается увеличение константы скорости разложения I примерно в 10 раз как при  $210^{\circ}\text{C}$ , так и при  $230^{\circ}\text{C}$  (табл. 2). Это означает, что переходное состояние реакции имеет больший дипольный момент и сольватируется сильнее, чем исходная молекула, что приводит к уменьшению  $E_{\text{акт}}$  и росту  $k_1$  при повышении полярности среды. Действительно, в реакциях типа 2 дипольный момент формирующейся связи C–O должен быть значительно больше, чем дипольный момент разрывающейся связи O–N.

Данные по разложению соединения I в координатах уравнения Кирквуда представлены на рис. 2. Видно, что даже в ряду ароматических растворителей это уравнение описывает реакцию весьма приближенно. Сильный рост констант наблюдается в области самых больших значений  $\epsilon$ . Этот результат не является неожиданным. Даже для сольволиза сложных эфиров – классических реакций гетеролитического типа, идущих при низких температурах, это уравнение выполняется редко [6]. Поэтому для учета влияния среды ши-

роко используются эмпирические шкалы полярности, построенные по  $\lg k$  самих реакций. Но и они имеют ограниченное применение.

Из рис. 1 и табл. 2 видно, что плавный рост константы скорости при увеличении  $\epsilon$  нарушается при переходе от ароматических растворителей к сульфолану. В этом растворителе, имеющем при комнатной температуре полярность более высокую, чем нитробензол, константа скорости не растет по сравнению с нитробензолом, а уменьшается примерно в 2 раза. Возможно, что это связано с непропорционально сильным по сравнению с ароматическими соединениями уменьшением диэлектрической проницаемости сульфолана при увеличении температуры. Во избежание возможной путаницы сульфолан в качестве растворителя в дальнейшем не использовался.

Для того чтобы обнаружить согласованный механизм, не обязательно заниматься построением шкалы полярности растворителей. Важно знать, что при высоких температурах расположение соединений в ряду полярности сохраняется. Для выявления полярного эффекта вообще не требуется использовать растворители со средними значениями  $\epsilon$ . В практическом плане достаточно применить упрощенный тест, заключающийся в измерении скорости разложения в одном слабо полярном растворителе (например, в дифениле или хлорбензоле) и в одном сильно полярном растворителе, например в нитробензоле или *m*-динитробензоле. Последний менее летуч, чем нитробензол, а по

Таблица 2. Значения констант скорости разложения нитропроизводных пиразола в растворах

Соединение	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$k_1, \text{c}^{-1}$	$k_{\text{отн}}$	$E, \text{кДж/моль}$	$\lg(A, \text{c}^{-1})$
I	Дифенил	210	$4.2 \cdot 10^{-6}$	1.0	147.3	10.68
		230	$1.8 \cdot 10^{-5}$	1.0		
	o-Дихлорбензол	210	$1.3 \cdot 10^{-5}$	3.2	131.4	9.34
		230	$4.9 \cdot 10^{-5}$	2.2		
	Бензонитрил	210	$3.8 \cdot 10^{-5}$	9.0	96.1	9.63
		230	$1.5 \cdot 10^{-4}$	8.3		
	Нитробензол	210	$5.6 \cdot 10^{-5}$	13.5	95.2	10.2
		230	$2.0 \cdot 10^{-4}$	11.3		
	Сульфолан	210	$2.6 \cdot 10^{-5}$	6.2	114.4	12.1
		230	$1.2 \cdot 10^{-4}$	6.7		
m-Динитробензол		230	$1.2 \cdot 10^{-4}$	6.7	—	—
II	Дифенил	220	$2.6 \cdot 10^{-6}$	1.0	—	—
	o-Дихлорбензол	220	$7.2 \cdot 10^{-6}$	2.8	—	—
	Бензонитрил	220	$5.4 \cdot 10^{-4}$	207	—	—
	Нитробензол	220	$2.7 \cdot 10^{-4}$	102	—	—
III	Дифенил	260	$4.0 \cdot 10^{-6}$	1.0	128.6	11.65
		300	$6.3 \cdot 10^{-5}$	—		
	Нитробензол	230	$1.7 \cdot 10^{-5}$	—	108.5	10.52
		260	$1.2 \cdot 10^{-5}$	31		
IV	Дифенил	240	$1.1 \cdot 10^{-4}$	1.0	—	—
	Нитробензол	240	$1.0 \cdot 10^{-4}$	0.9	—	—

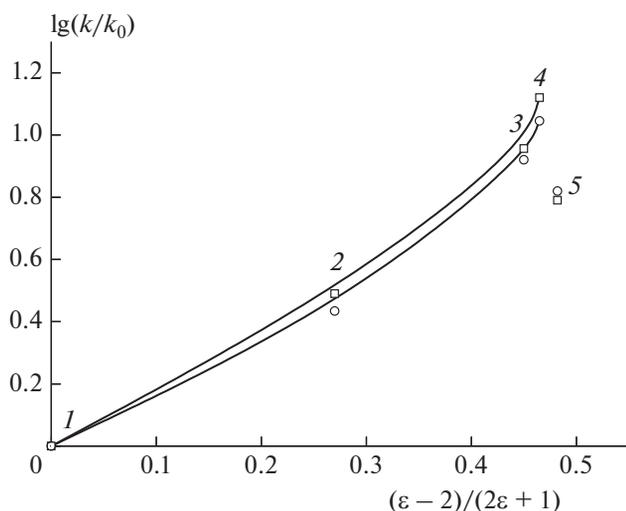
Примечание:  $k_{\text{отн}}$  — отношение  $k_1$  в данном растворителе и в дифениле.

влиянию на скорость реакций всего в 2 раза уступает нитробензолу (табл. 2).

Термическое разложение соединения II в расплаве ранее исследовали в нескольких работах. В работах [7, 8] было установлено, что в отличие от динитропроизводных пиразола разложение II в жидкой фазе протекает с сильным ускорением. Промежуточным продуктом является диоксид азота, который, по-видимому, и вызывает увеличение скорости распада. Кинетика разложения соединения II в расплаве исследована в работе [14] методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в потоке инертного газа. Измеренная константа скорости оказалась на два порядка выше, чем в нитробензоле. Следует, однако, подчеркнуть, что метод калориметрии в потоке совершенно не пригоден для изучения кинетики разложения летучих соединений, к числу которых относится соединение II. Этим методом одновременно фиксируются три процесса: испа-

рение вещества и реакции разложения в газовой и конденсированной фазах. При достаточно большой упругости паров испарение сильно искажает пик тепловыделения и делает невозможным правильное определение константы скорости разложения. Таким образом, расхождение с литературными данными в случае соединения II связано с некорректностью проточной методики ДСК.

Эффект полярности среды у соединения II выражен значительно сильнее, чем у I. При переходе от дифенила к нитробензолу скорость меняется в 100 раз. Это является следствием большого положительного заряда на реакционном центре (атом углерода в положении 4) в исходной молекуле. Из-за индукционного влияния соседних нитрогрупп этот центр изначально имеет пониженную электронную плотность, что обеспечивает большой дипольный момент в структуре типа оксазет.



**Рис. 2.** Зависимость  $\lg(k/k_0)$  от параметра уравнения Кирквуда для реакции разложения соединения I при 230°C (○) и 210°C (□). Константа скорости  $k_0$  относится к дифенилу. Растворители: 1 — дифенил, 2 — *o*-дихлорбензол, 3 — бензонитрил, 4 — нитробензол, 5 — сульфолан.

Однако самая большая скорость разложения соединения II наблюдается в бензонитриле, что связано, по-видимому, с побочной реакцией окисления этого растворителя посредством диоксида азота, выделяющегося при разложении II. Очевидно, что бензонитрил нельзя использовать в качестве растворителя при изучении веществ, распад которых сопровождается выделением  $\text{NO}_2$ . Таким образом, это уже второе соединение из табл. 1, которое целесообразно удалить из ряда полярности растворителей.

При разложении соединения III, которое отличается повышенной устойчивостью и изучалось при более высоких температурах (230–260°C), повторяются закономерности, обнаруженные у соединения I. Скорость разложения III в нитробензоле в 30 раз выше, чем в дифениле и связано это с уменьшением энергии активации.

В случае соединения IV реализуется третий тип механизма распада нитросоединений — изомеризация непредельных нитросоединений в аци-форму (нитроновую кислоту) путем 1,5-сигматропного сдвига водорода. Выбор этого механизма для IV основан, как уже отмечалось, на его подобию с *орто*-нитроанилином и нитроолефинами, имеющими аминогруппу в качестве заместителя в *цис*-положении. Квантовохимический расчет [1] дает для изомеризации этих соединений самую низкую энергию активации по сравнению с другими каналами распада. Следует отметить, что для второй стадии распада аминонитроалкенов, т.е. разложения нитроновой кислоты, расчетная энергия активации оказалась значительно выше, чем для первичной изомеризации. Поэтому этот путь

распада был признан в работе [1] тупиковым. Однако запрет, справедливый для газовой фазы, легко снимается в случае, если реакция идет в конденсированном состоянии вещества. Известно (см. обзоры в работах [2, 15]), что нитроновые кислоты являются неустойчивыми соединениями. Выделенные в свободном состоянии, они быстро разлагаются уже при 100°C. Из-за частичной изомеризации в аци-форму скорость разложения жидкого нитрометана на пять порядков превышает скорость гомогенной реакции в газовой фазе [16]. Поэтому представляется наиболее вероятным, что распад соединения IV идет по типу реакции (3).

В экспериментальной работе [17] методом ИК-спектроскопии определили, что при разложении IV (таблетированная смесь с KBr) происходит одновременное уменьшение интенсивностей полос поглощения амино- и нитрогрупп, а первым продуктом, который появляется в газовой фазе, является вода. Эти факты согласуются с распадом IV по механизму, представленному реакцией (3). Согласно этому механизму исчезновение  $\text{NH}_2$  и одной группы  $\text{NO}_2$  происходит уже в первом элементарном акте, а  $\text{H}_2\text{O}$  образуется в быстрых вторичных реакциях.

Кинетика разложения соединения IV в расплаве была исследована в работе [17] методом ДСК в плоской ячейке с прижатой крышкой (т.е. при очень большом  $m/V$ ) при атмосферном давлении. Найденные параметры реакции,  $E_{\text{акт}} = 107$  кДж/моль и  $\lg(A, \text{с}^{-1}) = 10.7$ , дают значение константы скорости при 140°C  $1.4 \cdot 10^{-3} \text{с}^{-1}$ , что на три порядка превышает  $k_1$  в растворе нитробензола (табл. 2). В 7 раз меньше чем представлено в работе [17] оказалась константа скорости, полученная в работе [12] тем же методом в ячейках с проколотой крышкой, но тоже при внешнем давлении в 1 атм. Такие большие скорости распада, измеренные методом ДСК, связаны с необычным характером реакции разложения соединения IV. В работе [12] показано, что распад IV в твердой фазе протекает с ярко выраженным индукционным периодом, после которого наблюдается сильнейший рост скорости разложения. Реакция напоминает автокаталитический процесс с большим отношением констант скоростей каталитической и начальной стадий,  $k_2/k_1$ . При повышении температуры период индукции сокращается и при приближении к точке плавления (~186°C) становится равным 0. Поэтому возможно, что при исследовании жидкофазного распада методом ДСК регистрируется пик тепловыделения, целиком обусловленный каталитическим процессом, и определяется константа скорости  $k_2$ , а не  $k_1$ .

Пример соединений II и IV убедительно показывает преимущество использования методики исследования в разбавленных растворах для получения характеристик реакции разложения, не

осложненной испарением, примесными, каталитическими или другими побочными процессами. Судя по фактическому равенству скоростей в дифениле и нитробензоле (рис. 1, табл. 2), полярность среды на скорость разложения **IV** не влияет. Это означает, что дипольный момент в процессе изомеризации меняется мало. Можно предположить (как это уже было сделано при обсуждении соединения **I**), что изменение дипольного момента зависит главным образом от разности дипольных моментов рвущейся и образующейся связи. В случае соединения **IV** разрывающаяся связь N—H имеет дипольный момент  $\mu = 1.66 \text{ D}$ , а для связи O—H, которая появляется,  $\mu = 1.58 \text{ D}$ . Эти величины близки, и поэтому изменение полярности при образовании переходного состояния невелико. Если такие приближенные оценки полярности справедливы, то можно ожидать, что растворитель не будет влиять на скорость согласованных реакций 3-го и 5-го типов в тех случаях, когда заместителем является не только  $\text{NH}_2$ -группа, но и группа OH. Поэтому вероятно, что *o*-нитроанилин и *o*-нитрофенол во всех растворителях будут иметь одинаковую скорость разложения. Однако в случае *o*-нитротолуола из-за большой разницы дипольных моментов связей C—H (0.4D) и O—H (1.58 D) влияние полярности среды должно проявиться.

Таким образом, предлагаемый способ идентификации согласованного механизма может быть полезен, как и предполагалось, только в случае реакций, сопровождающихся изменением дипольного момента при образовании переходного состояния. Однако и при таком ограничении его можно использовать для трактовки механизма многих реакций, идущих при повышенных температурах. В группу этих реакций попадает распад гетероциклических соединений. В частности, до сих пор остается открытым вопрос о детальном механизме распада фуразанов, фуросанов, изоксазолинов, оксадиазолов и некоторых производных тетразола. Идут ли эти реакции по двухступенчатому бирадикальному или одностадийному согласованному механизмам? Чаще всего ни по кинетическим параметрам, ни по составу продуктов различить механизмы распада этих гетероциклов невозможно.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Скорости согласованных реакций разложения C-нитросоединений разных типов зависят от полярности растворителя во всех случаях, когда при образовании переходного состояния происходит изменение дипольного момента. Расположение растворителей в ряду полярности, установленное по величине диэлектрической проницаемости при комнатной температуре, не меняется при высоких температурах. Лучшими растворителями для работ при температурах до  $350^\circ\text{C}$  являются ароматиче-

ские углеводороды, хлор- и нитропроизводные бензола. Разработанный метод полезно использовать для изучения механизма распада гетероциклических соединений, если эти реакции идут при температурах ниже  $350^\circ\text{C}$ .

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН по теме 0089-2019-0005 “Фундаментальные и проблемно-ориентированные исследования в области создания энергетических конденсированных систем (ЭКС) различного назначения” (номер госрегистрации АААА-А19-119100800130-0) при финансовой поддержке программой Президиума РАН “Перспективные физико-химические технологии специального назначения”).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Храповский Г.М., Шамов А.Г., Николаева Е.В. и др. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 10. С. 980; <https://doi.org/10.1070/RC2009v078n10ABEH004053>
2. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И. и др. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996.
3. Гончаров Т.К., Дубихин В.В., Назин Г.М. и др. // Хим. физика. 2006. Т. 25. № 7. С. 33.
4. Неделько В.В., Захаров В.В., Корсунский Б.Л. и др. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 12. С. 39.
5. Бенсон С. Термохимическая кинетика. Пер. с англ. / Под ред. Ениколопяна Н.С. М.: Мир, 1971.
6. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. М.: Химия, 1967.
7. Дубихин В.В., Назин Г.М., Прокудин В.Г. и др. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 3. С. 28; <https://doi.org/10.7868/S0207401X15030036>
8. Дубихин В.В., Назин Г.М., Прокудин В.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. Т. 64. № 1. С. 126.
9. Dalinger I.L., Shkinyova T.K., Shevelev S.A. et al. // Proc. 29th Intern. Annual Conf. ICT. Karlsruhe, Germany, 1998. P. 57.
10. Dalinger I.L., Vatsadze I.A., Shkineva T.K. et al. // Mendeleev Commun. 2010. V. 20. № 5. P. 253; <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2010.09.003>
11. Dalinger I.L., Vatsadze I.A., Shkineva T.K. et al. // Synthesis. 2012. № 13. P. 2058; <https://doi.org/10.1055/s-0031-1291134>
12. Sinditskii V.P., Smirnov S.P., Egorshchikov V.Yu. et al. // Thermochim. Acta. 2017. V. 651. P. 83; <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.02.019>
13. Dalinger I., Shevelev S., Korolev V. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2011. V. 105. № 2. P. 509; <https://doi.org/10.1007/s10973-010-1213-y>
14. Ravi P., Gore G.M., Sikder A.K. et al. // Thermochim. Acta. 2012. V. 528. P. 53; <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.11.001>
15. Химия нитро- и нитрозогрупп / Под ред. Фойера Г. Пер. с англ. М.: Мир, 1972.
16. Храповский Г.М., Столяров П.Н., Дорожкин В.П. и др. // Хим. физика. 1990. Т. 9. С. 648.
17. Wang Y.L., Zhao F.Q., Ji Y.P. et al. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2012. V. 98. P. 231; <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.08.014>

## ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 535.71

### ПЕРЕХОД КОНВЕКТИВНОГО ГОРЕНИЯ В НИЗКОСКОРОСТНУЮ ДЕТОНАЦИЮ В НИЗКОПОРИСТОЙ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ СМЕСИ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ С ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ В УСТРОЙСТВЕ С ОТСТРЕЛОМ МАССЫ

© 2021 г. В. Е. Храповский<sup>1\*</sup>, Б. С. Ермолаев<sup>1</sup>, А. А. Сулимов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова  
Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: khrapovsky@mail.ru

Поступила в редакцию 13.04.2020;  
после доработки 13.04.2020;  
принята в печать 20.05.2020

Исследовано распространение волн химического превращения в прессованных образцах из смеси перхлората аммония с полиметилметакрилатом стехиометрического состава. Горение инициировалось электровоспламенителем через переходник из прессованной смеси тротила с гексогеном в соотношении 30/70, размещенный в метаеом теле. Наряду с фоторегистацией свечения через ряд отверстий в оболочке получены записи давления в трех точках по длине образца. Варьировались масса метаеомого тела и размер частиц перхлората аммония. Размеры образца, плотность заряда, способ инициирования и свойства оболочки были одинаковыми. В предыдущих исследованиях было показано, что при размещении инициатора у закрытого торца в исследуемом образце легко возбуждается низкоскоростная детонация. В данной работе обнаружено, что при инициировании смеси от метаеомого тела развитие процесса существенным образом зависит от его массы. В случае легкого тела в образце с крупными частицами перхлората аммония возникает конвективное горение, распространяющееся на всю длину образца. Если увеличить массу метаеомого тела или уменьшить размер частиц перхлората аммония, горение ускоряется и переходит в низкоскоростную детонацию. Записи давления показали, что при увеличении массы метаеомого тела давление, создаваемое инициатором, а также темп роста и максимум давления в волне возрастают. При измельчении перхлората аммония максимум давления в волне растет, а скорость вылета метаеомого тела из канала оболочки снижается. Обнаружено формирование мощных волн давления треугольного профиля амплитудой до 1–1.2 ГПа с крутым передним фронтом.

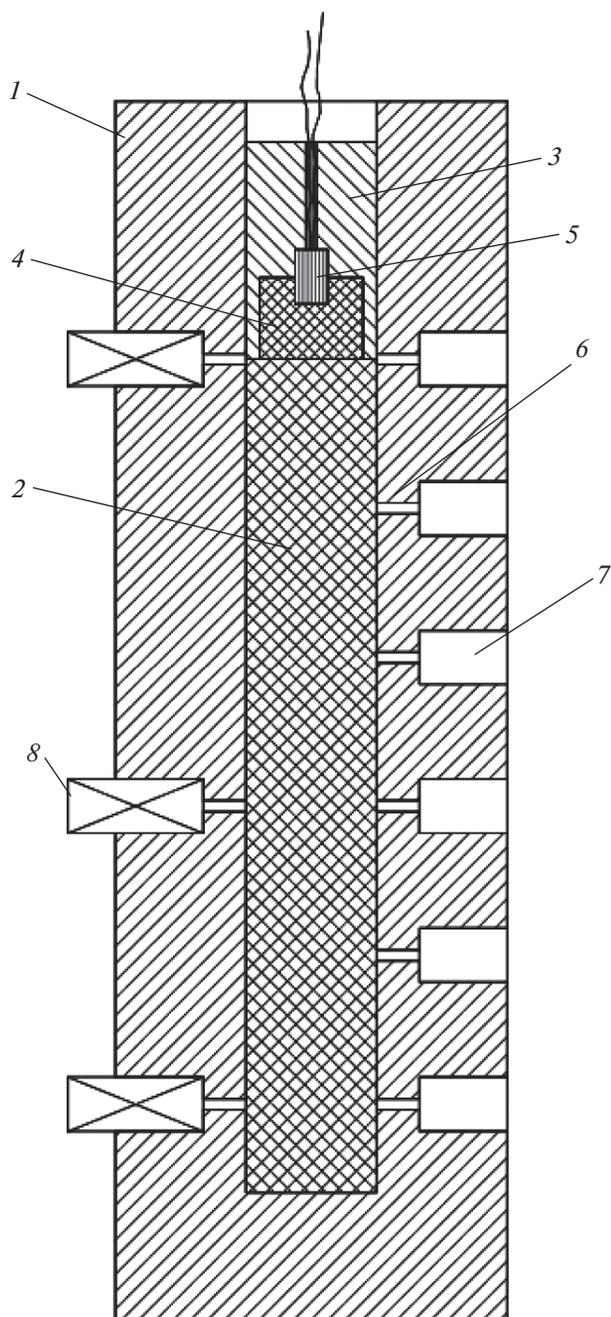
*Ключевые слова:* конвективное горение, низкоскоростная детонация, стехиометрическая смесь, устройство с отстрелом массы.

DOI: 10.31857/S0207401X21010040

#### ВВЕДЕНИЕ

Потенциал практического применения конвективного горения (КГ) и низкоскоростной детонации (НСД) для быстрого контролируемого сжигания твердых энергетических материалов в импульсных метательных и сопловых устройствах, а также в струйных инжекторах остается главным стимулом исследований в этой области. В предыдущих работах [1–9] были выбраны подходящие объекты – смеси перхлората аммония (ПХА) с алюминием и органическими горючими порошками. При использовании этих смесей отсутствует риск перехода в нормальную детонацию в зарядах приемлемых размеров, изготавливаемых путем прессования до относительной плотности 0.9–0.95.

Однако оценка полноты химического превращения, проведенная для смеси ПХА с полиметилметакрилатом (ПММА) стехиометрического состава в лабораторном устройстве с отстрелом массы [8, 9], показала, что ее пока не удастся поднять выше 50–60%. Выбор устройства с отстрелом массы для исследования полноты превращения при НСД связан со следующими свойствами процесса. Во фронте волны НСД выделяется лишь малая часть химической энергии смеси, основная же ее часть локализуется в облаке горящих частиц в зоне разрежения позади фронта волны. Если НСД распространяется от метаеомого тела, то ускорение этого тела, зависящее от его массы, позволяет контролировать давление в зоне разрежения, тем самым воздействуя на степень химического превращения.



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: 1 – стальная оболочка; 2 – исследуемый состав; 3 – метаемо тело; 4 – инициатор; 5 – электровоспламенитель; 6, 7 – отверстия для оптической регистрации; 8 – датчики давления.

При выборе инициатора в устройстве с отстрелом массы использовались результаты проведенных ранее экспериментов [2, 7]. Согласно этим результатам, под действием инициатора (таблетка диаметром и высотой 12 мм, полученная прессованием навески смеси тротила с гексогеном в соотношении 30/70 (ТГ 30/70) массой 2 г до пористо-

сти 10%, с выемкой под электровоспламенитель), размещаемого у закрытого торца исследуемого образца, в нем легко возбуждается волна НСД. Однако дальнейшие исследования [10] показали, что при инициировании смеси от метаемого тела динамика процесса может изменяться. В данной работе эти изменения исследуются подробно.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Опыты проводились в прочных стальных цилиндрических оболочках наружным диаметром 60 мм с центральным каналом диаметром 16 мм и длиной 160 мм. Схема эксперимента приведена на рис. 1. На боковой поверхности оболочки вдоль образующей с шагом в 20 мм имеются шесть радиальных отверстий минимальным диаметром 2 мм. Первое отверстие находилось на расстоянии 50 мм от открытого торца оболочки, последнее – на расстоянии 10 мм от дна канала. Эти отверстия использовались для фотосъемки. Три других отверстия, сделанные на расстоянии 50, 110 и 150 мм от открытого торца оболочки, предназначались для датчиков давления. Они располагались под прямым углом к заряду в одном сечении с тремя отверстиями, которые использовались для фоторегистрации. Далее, при описании результатов измерений верхний, средний и нижний датчики давления будут обозначены  $D_1$ ,  $D_2$  и  $D_3$  соответственно.

Исследуемые образцы длиной ~110 мм собирались из таблеток смеси 15% ПММА + 85% ПХА. Смеси готовили из перхлората аммония четырех различных фракций (средний диаметр частиц – 500, 150, 90 и 20 мкм), порошок ПММА имел частицы размером 4 мкм. Таблетки изготавливали прессованием; они имели следующие характеристики: диаметр – 15 мм, высота – около 11 мм, пористость – около 10%. Образец покрывался по боковой поверхности тонким слоем эпоксидной смолы и после ее затвердевания вставлялся в канал оболочки. Зазор между наружной поверхностью образца и внутренней поверхностью канала оболочки заполнялся эпоксидной смолой. После окончательной полимеризации верхний торец образца и отверстия очищались от смолы. Верхний торец образца с точностью до нескольких мм совпадал с положением первого ряда отверстий, которые располагались на расстоянии 50 мм от открытого конца оболочки.

Метаемо тело наружным диаметром 15.9 мм свободно укладывалось на верхний торец заряда. Между боковой поверхностью метаемого тела и каналом оболочки имелся зазор размером около 0.05 мм. Через него были возможны утечки продуктов горения. Внутри метаемого тела имелась полость, в которой размещались таблетка инициатора диаметром 12 мм и длиной 12 мм и электровоспламенитель ЭВФ-2 диаметром 5 мм и длиной

7 мм. Инициатор изготавливался прессованием навески смеси ТГ 30/70 массой 2 г до пористости 10%. Провода-контакты воспламенителя выводились через тонкое отверстие по оси метаемого тела диаметром 1 мм. Отверстие заливалось эпоксидной смолой. Вся сборка в полости метаемого тела также крепилась на эпоксидной смоле. В опытах использовались метаемые тела массой 52, 102 и 153 г, различающиеся длиной цилиндрической части.

Давление измерялось с помощью высокочастотных пьезокварцевых датчиков Т-6000 (номинальная частота – 250 кГц). Фоторегистрация проводилась с помощью ждущего фоторегистратора ЖФР-2 при скорости развертки 100 м/с. Для улучшения свечения в отверстия помещали навески мелкодисперсного тэна массой 5 мг. Типичная фоторазвертка свечения приведена на рис. 2а. В этом опыте отсутствует свечение ТЭНа во втором отверстии. По передним точкам пятен засветки на рис. 2а строили траекторию фронта свечения, которая приведена на рис. 2б. При построении этого графика в качестве нулевой точки отсчета расстояний вдоль канала оболочки взято положение открытого торца образца, который обычно находился вблизи верхних отверстий для фоторегистрации и датчика давления  $D_1$ . Этот же подход использован ниже для представления последующих результатов измерений. Соответственно, координаты по направлению к закрытому дну канала имеют знак минус, а координаты по направлению к открытому торцу канала – знак плюс.

В примере на рис. 2б экспериментальные точки с небольшим разбросом укладываются на прямую линию, по наклону которой определена средняя скорость волны, составившая 540 м/с. Процесс, распространяющийся с такой скоростью, следует отнести к конвективному горению [7]. В тех случаях, когда точки явно не укладываются на прямую линию, по этим точкам подбирался полином, проходящий через них с приемлемой точностью. Дифференцируя полином, определяли скорость волны свечения. Разброс скорости в параллельных опытах не превышал 10%.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

#### *Давление, создаваемое при сгорании инициатора*

В первой серии опытов канал оболочки заполнялся не исследуемой смесью, а поваренной солью (размер частиц – 300 мкм, плотность – 1.93 г/см<sup>3</sup>). Записи давления для трех опытов с разной массой метаемого тела, полученные датчиком, размещенным в начальной точке, приведены на рис. 3. Положение начальной точки по времени выбрано произвольно. При массе 52 г максимальное давление составляло 55 МПа, время нарастания давления около 50 мкс. Фото метаемого тела,

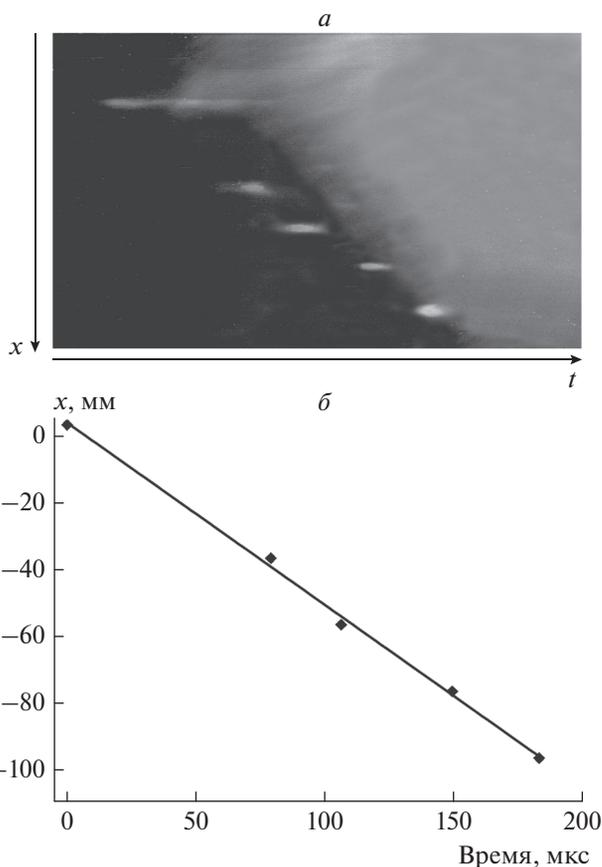
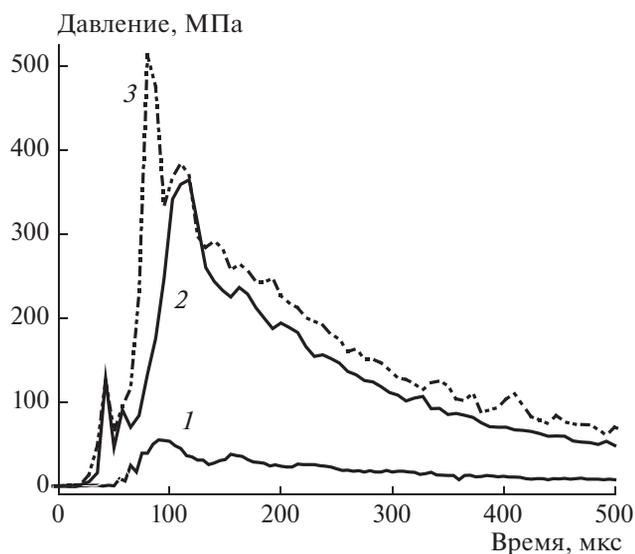


Рис. 2. а – Фоторегистрация свечения при распространении конвективного горения вдоль образца; б – обработка фоторегистрограммы в координатах расстояние–время.

найденного после опыта, представлено на рис. 4. Можно видеть остатки несгоревшего инициатора массой около 0.3 г, образующего в полости воронку вокруг того места, где был размещен воспламенитель. Верхний слой образца поваренной соли оказался раздробленным, на стенках канала обнаружены частицы ТГ 30/70 и соли.

При увеличении массы метаемого тела до 102 и 153 г максимальное давление возросло до 360 и 513 МПа соответственно. Время нарастания давления составляло 50–70 мкс. Инициатор сгорал полностью, следов ВВ после опыта не было обнаружено.

На фоторазвертках во всех опытах высвечивалось только первое отверстие. Амплитуда давления и темп роста давления оказались тем выше, чем больше масса метаемого тела. Это, очевидно, вызвано перемещением метаемого тела, скорость которого тем меньше, чем больше масса тела.



**Рис. 3.** Давление, создаваемое при сгорании инициатора, при различной массе метаемого тела (г): 1 – 52, 2 – 102, 3 – 153.

#### ***Влияние массы метаемого тела на воспламенение и горение смеси***

Эта серия опытов проводилась на образцах смеси с ПХА крупной фракции: размер частиц – 500 мкм. При массе метаемого тела 52 г инициатор сгорал, но образец не поджигался. Образец удалось поджечь лишь после того, как на его торец была помещена таблетка высотой 10 мм, изготовленная из смеси с ПХА средней фракции: размер частиц – 150 мкм. Диаграмма перемещения фронта свечения в этом опыте приведена на рис. 5. Фронт воспламенения по всей длине образца распространялся со средней скоростью 350 м/с.

При массе метаемого тела 102 г фронт свечения поначалу распространяется с такой же скоростью, что и в опыте с метаемым телом меньшей массы. Однако затем скорость увеличивается и на расстоянии 100 мм от места инициирования достигает 900 м/с. Те же свойства на начальных базах измерения демонстрирует фронт свечения в опыте с метаемым телом массой 153 г. Но на следующих базах фронт ускоряется быстрее и на расстоянии 54 мм достигает скорости 1000 м/с, а на расстоянии 100 мм – 2050 м/с. Эти скорости выше минимальных скоростей (800–900 м/с), характерных для низкоскоростной детонации [7], что указывает на переход конвективного горения в НСД. После опыта с метаемым телом массой 153 г в оболочке оказались разрушены стенки нескольких отверстий диаметром 2 мм для фоторегистрации. Из-за возможного повреждения датчиков Т-6000 измерения давления в опытах с метаемым телом этой массы не проводились.



**Рис. 4.** Фото метаемого тела массой 52 г с остатками инициатора после попытки воспламенить смесь на основе ПХА с размером частиц 500 мкм.

На рис. 6 приведены записи с трех датчиков давления, полученные в опыте с метаемым телом массой 52 г. Действие инициатора было усилено таблеткой смеси с ПХА средней фракции (размер частиц – 150 мкм). Усиленный эффект инициатора можно оценить, сравнивая начальную фазу сигнала датчика  $D_1$  с записью давления тем же датчиком в опыте с поваренной солью. Все три записи давления, полученные в опыте с исследуемым образцом, имеют куполообразные максимумы на уровне 600–650 МПа. Затем следует спад давления, вызванный вылетом метаемого тела из канала.

Синхронизация записей давления с фоторазверткой проведена по точке свечения в отверстии, которое расположено в одном сечении с датчиком  $D_2$ . Начало свечения соотнесено с серединой участка фронтального роста давления от 18 до 122 МПа. Полученное время синхронизации, составившее 155 мкс, использовано при построении оси абсцисс на рис. 6. В результате свечение в первом отверстии с точностью до 10 мкс совпало с резким подъемом давления на записи датчика  $D_1$ , а начало спада давления после максимума (350 мкс) – с вылетом метаемого тела из канала. Соответствующие расчеты ускорения метаемого тела будут рассмотрены ниже. Здесь же следует

отметить, что если для оценки времени распространения волны конвективного горения вдоль образца использовать фоторазвертку, то его величина составит около 200 мкс. Это почти вдвое меньше, чем время вылета метаемого тела из камеры. Таким образом, заключительная стадия роста давления на всех трех датчиках скорее всего вызвана догоранием взвеси, образовавшейся после охвата горением всего образца.

На рис. 7 приведены записи давления с двух датчиков,  $D_1$  и  $D_3$ , полученные в опыте с метаемым телом массой 102 г. Здесь же для сравнения дана запись, полученная с датчика давления  $D_1$  в опыте с образцом из поваренной соли. Видно, что начальные стадии записей почти полностью совпадают. Синхронизация с фоторегистрацией показала, что к моменту, когда горение распространилось на всю длину образца (около 200 мкс), давление на записи с датчика  $D_1$  приблизилось к 400 МПа. Последующее догорание взвеси до вылета метаемого тела из канала оболочки привело к повышению давления до 900 МПа.

**Влияние размера частиц окислителя на скорость распространения фронта пламени**

Серия опытов по влиянию дисперсности перхлората аммония проводилась с метаемым телом массой 52 г. Результаты обработки фоторазверток приведены на рис. 8. Для образцов смеси с частицами ПХА размером 150 мкм распространение фронта свечения проходило со средней скоростью в 480 м/с. При уменьшении размера частиц до 90 мкм скорость возросла до 650 м/с. При использовании частиц размером 20 мкм процесс быстро ускоряется и после прохождения второго отверстия (-35 мм) достигает скорости выше 800 м/с, что указывает на переход к НСД. Скорость распространения фронта пламени в нижней части образца составила 1600 м/с. После опыта оболочку разорвало на две части. Измерение давлений для этой смеси не проводилось.

На рис. 9 приведены записи давления тремя датчиками в опыте для образцов смеси с частицами ПХА размером 150 мкм. Запись, полученная с датчика  $D_1$ , указывает на затянутое инициирование, в ходе которого в течение почти 300 мкс давление почти не повышается, оставаясь на уровне 50–60 МПа. Синхронизация записей давления с фоторегистрацией, проведенная по участку начального роста давления на записи с датчика  $D_2$  (момент времени – 500 мкс), показывает, что свечение верхнего отверстия началось, когда давление на датчике  $D_1$  достигло 250 МПа. Распространение свечения по всей длине образца завершилось до того, как на записях с датчиков  $D_2$  и  $D_3$  произошел резкий рост давления: до 800–900 МПа. Практически одновременный взрывной рост давления на

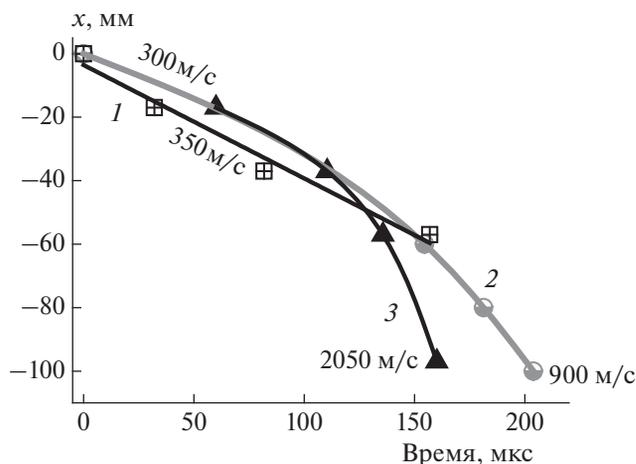


Рис. 5. Траектории распространения фронта свечения для смеси на основе ПХА с размером частиц 500 мкм при различной массе метаемого тела (г): 1 – 52, 2 – 102, 3 – 153.

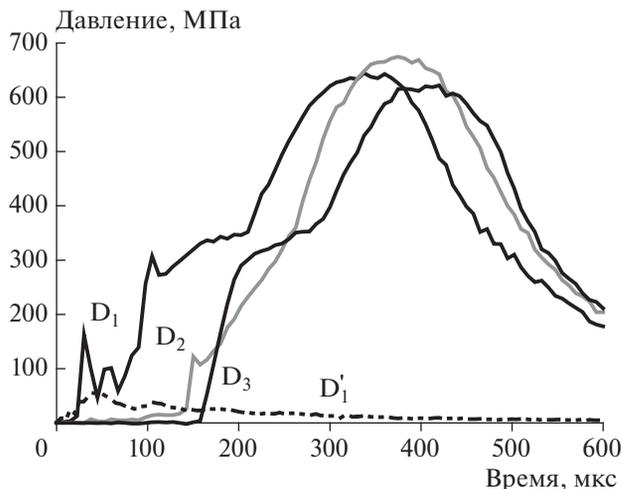


Рис. 6. Записи, полученные с трех датчиков давления ( $D_1$ – $D_3$ ), размещенных по длине образца из смеси на основе ПХА с размером частиц 500 мкм, и запись с датчика  $D_1$  для образца из поваренной соли ( $D_1'$ ). Метаемое тело массой 52 г.

двух датчиках, расположенных на расстояниях 60 и 100 мм от верхнего торца образца, означает, что источник взрыва локализован посередине между ними.

На рис. 10 приведены записи давления, полученные с трех датчиков в опыте для образцов смеси с частицами ПХА размером 90 мкм. И вновь запись, полученная с датчика  $D_1$ , указывает на затянутое инициирование, в ходе которого в течение 100 мкс давление не поднялось выше 50 МПа. Синхронизация записей давления с фоторегистрацией, проведенная по участку начального роста давления на датчике  $D_2$  (момент времени 350 мкс) показывает, что свечение верхнего отверстия на-

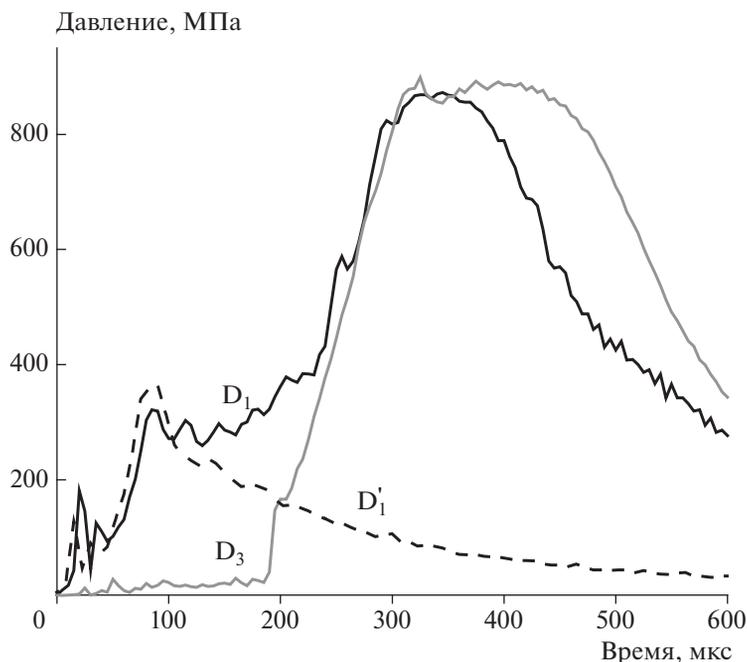


Рис. 7. Записи, полученные с двух датчиков давления ( $D_1$ ,  $D_3$ ), размещенных по длине образца из смеси на основе ПХА с размером частиц 500 мкм, и запись с датчика  $D_1$  для образца из поваренной соли ( $D_1$ ). Метаемое тело массой 102 г.

чалось, когда давление на записи с датчика  $D_1$  составило около 300 МПа. Распространение свечения на всю длину образца завершилось в момент, когда на записи с датчика  $D_3$  начался резкий рост давления, превысивший 1200 МПа. Можно предположить, что взрыв был инициирован отражением волны от закрытого торца образца.

#### Траектория перемещения и скорость вылета метаемого тела из канала оболочки

Полученные результаты указывают на то, что инициирование и развитие волнового процесса в исследуемых образцах существенным образом зависит от перемещения метаемого тела. Оценочные расчеты траектории и скорости вылета мета-

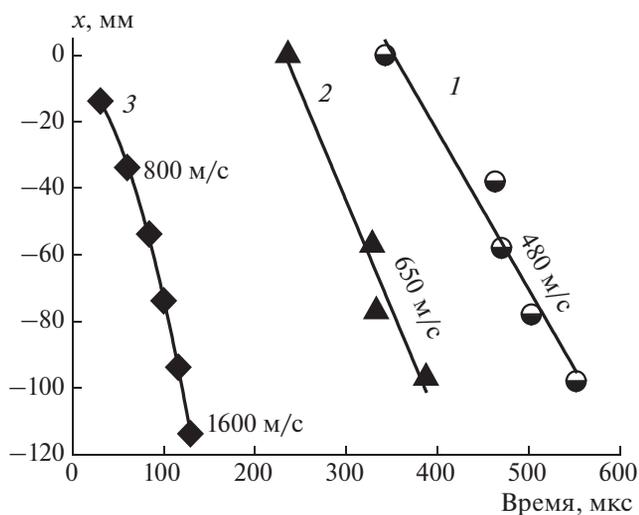


Рис. 8. Траектории распространения фронта свечения, образцы из смесей ПХА с разным размером частиц (мкм): 1 – 150, 2 – 90, 3 – 20. Метаемое тело массой 52 г.

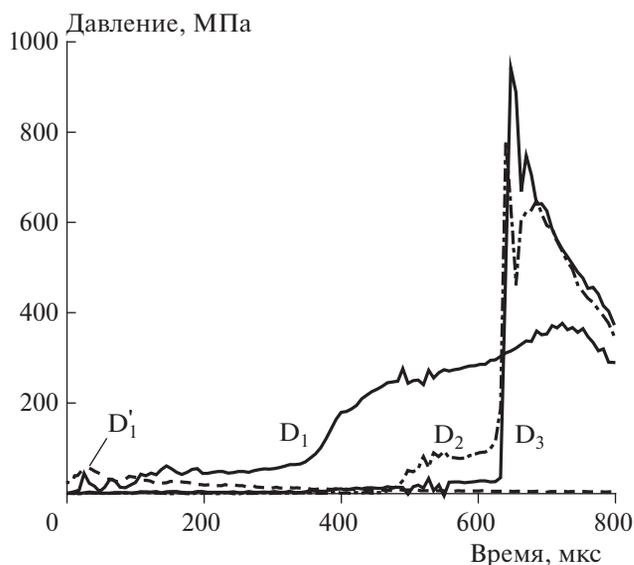


Рис. 9. То же, что и на рис. 6, для образца из смеси на основе ПХА с размером частиц 150 мкм.

емого тела из канала оболочки проводились с использованием простейшей формы уравнения движения:

$$M \frac{dV}{dt} = SP(t), \quad V = \frac{dX}{dt},$$

$$X = V = 0 \text{ при } t = 0.$$

Здесь  $M$ ,  $V$ ,  $X$  и  $S$  – масса, скорость, координата и площадь поперечного сечения метаемого тела соответственно;  $t$  – время;  $P(t)$  – давление, действующее на торец и являющееся известной функцией времени. В качестве  $P(t)$  принималось давление, регистрируемое датчиком  $D_1$ . Интегрируя уравнения движения по времени, вычисляли скорость и траекторию перемещения метаемого тела, а также момент его вылета из канала оболочки.

Следует отметить, что предложенные уравнения упрощают процесс вычисления. Так как реальное давление, действующее на торец метаемого тела, меньше величины  $P(t)$ , это приводит к тому, что расчетная скорость будет завышена, а время вылета занижено. Но, с другой стороны, в уравнениях не учитываются особенности, связанные с действием инициатора. Горение инициатора, размещенного в метаемом теле, начинается раньше, чем появляется сигнал на датчике давления  $D_1$ . Это обстоятельство приводит к тому, что начальные условия в момент времени  $t = 0$  должны включать ненулевые значения скорости и перемещения, которые здесь не учитываются.

Расчеты для четырех опытов со смесями с разным размером частиц ПХА и разной массой метаемого тела приведены в табл. 1. Следует отметить снижение скорости вылета от 450 до 290 и 345 м/с при уменьшении размера частиц ПХА от 500 до 150 и 90 мкм соответственно. Сравнение расчетных времен вылета с величинами, определенными по началу спада давления на датчике  $D_1$ , дало приемлемые результаты.

Интересно сопоставить время вылета тела и время окончания распространения волны свечения по всей длине образца. В двух опытах со смесями с частицами ПХА размером 500 мкм время вылета оказалось почти вдвое больше времени

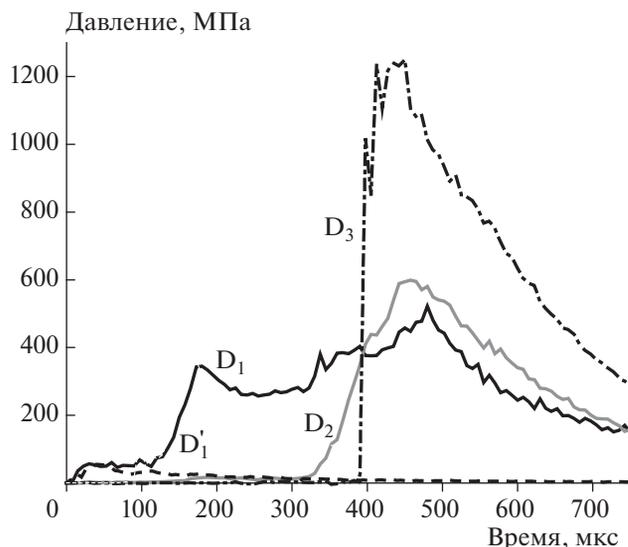


Рис. 10. То же, что и на рис. 6, для образца из смеси на основе ПХА с размером частиц 90 мкм.

окончания распространения. Как следствие, повышение давления, вызванное догоранием смеси после распространения волны по образцу, успело внести свой вклад в ускорение метаемого тела, и скорость вылета оказалась достаточно большой. В двух других опытах со смесями с частицами ПХА размером 150 и 90 мкм эти времена оказались близкими по величине. Вследствие этого резкое повышение давления в камере, которое произошло вблизи дна оболочки, не успело внести какой-либо вклад в ускорение метаемого тела, и скорость вылета оказалась низкой.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено экспериментальное исследование распространения волн химического превращения в прессованных образцах из смеси ПХА с ПММА стехиометрического состава при инициировании горения электровоспламенителем через переходник из прессованной смеси ТГ 30/70, раз-

Таблица 1. Оценки скорости и времени вылета метаемого тела из канала оболочки

Масса метаемого тела (г)/средний размер частиц ПХА (мкм)	Скорость вылета метаемого тела из канала оболочки, м/с	Расчетное время вылета, мкс	Время вылета, определенное по началу спада давления на датчике $D_1$ , мкс	Время окончания распространения, мкс
52/500	450	350	365	~200
102/500	380	395	375	210
52/150	290	625	720	560
52/90	345	430	480	390

мещенный в метаемом теле. Наряду с фоторегистрацией свечения через ряд отверстий в оболочке получены записи давления в трех точках по длине образца. Размеры образца и свойства оболочки, плотность прессования и средство инициирования были одинаковыми. Варьировались масса метаемого тела и размер частиц ПХА.

В предыдущих исследованиях было показано, что при размещении инициатора у закрытого торца в исследуемом образце легко возбуждается низкоскоростная детонация. Данные исследования показали, что при иницировании смеси от метаемого тела развитие процесса существенным образом зависит от его массы. В случае легкого тела в образце с крупным размером частиц возникает конвективное горение, распространяющееся по образцу со средней скоростью в 350 м/с. При увеличении массы метаемого тела горение ускоряется и на определенной длине заряда переходит в НСД. Длина переходного участка тем меньше, чем больше масса тела. При уменьшении размера частиц ПХА иницирование затягивается, однако возникающая волна конвективного горения имеет более высокую скорость, и в случае ПХА самой тонкой фракции (с размером частиц 20 мкм) горение переходит в НСД на длине заряда 35 мм.

Измерения давления проводились с помощью высокочастотных пьезокварцевых датчиков в трех точках по длине образца. Довольно гладкие записи давления амплитудой от 650 до 900 МПа при времени нарастания 350–500 мкс получены на смесях с крупной фракцией ПХА. В этих опытах время окончания распространения волны свечения по всей длине образца оказалось почти вдвое меньше, чем полное время, затраченное на ускорение и вылет метаемого тела из канала оболочки. Как следствие, повышение давления, вызванное догоранием смеси после распространения волны по образцу, успело внести свой вклад в ускорение метаемого тела, и скорость вылета оказалась достаточно большой.

При измельчении ПХА наблюдалось затянутое иницирование длительностью от 100 до 300 мкс.

Однако распространение волны свечения проходило с более высокими скоростями. Ближе к концу фазы распространения или при отражении волны от закрытого торца формировалась взрывная волна треугольного профиля с резко нарастающим передним фронтом и амплитудой 900–1200 МПа. Время от формирования этой волны до вылета метаемого тела оказалось недостаточным, чтобы она успела внести вклад в ускорение метаемого тела, и скорость вылета оказалась довольно низкой.

Работа выполнена за счет субсидирования, выделенного Институту химической физики РАН (с мая 2019 г. – ФИЦ ХФ РАН) на выполнение государственного задания по теме 49.230082-2019-0018 (номер государственной регистрации ААААА18-1180331590088-8).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ермолаев Б.С., Сулимов А.А., Романьков А.В. и др.* // Горение и взрыв / Под ред. Фролова С.М. Вып. 7. М.: Торус Пресс, 2014. С. 369.
2. *Мартынюк В.Ф., Сулимов А.А., Чамров В.А. и др.* // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 10. С. 1435.
3. *Храповский В.Е., Ермолаев Б.С., Сулимов А.А., Беляев А.А. и др.* // Хим. физика. 2007. Т. 1. № 1. С. 27.
4. *Храповский В.Е., Худавердиев В.Г.* // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 1. С. 39.
5. *Худавердиев В.Г., Сулимов А.А., Ермолаев Б.С. и др.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 11. С. 33.
6. *Сулимов А.А., Ермолаев Б.С.* // Горение и взрыв. 2016. Т. 9. № 1. С. 125.
7. *Ермолаев Б.С., Сулимов А.А.* Конвективное горение и низкоскоростная детонация пористых энергетических материалов. М.: Торус Пресс, 2017.
8. *Ермолаев Б.С., Сулимов А.А.* // Горение и взрыв. 2017. Т. 10. № 3. С. 82.
9. *Сулимов А.А., Ермолаев Б.С., Храповский В.Е. и др.* // Горение и взрыв. 2018. Т. 11. № 1. С. 97.
10. *Ермолаев Б.С., Беляев А.А., Романьков А.В. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 8. С. 80.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСАЧИВАНИЯ В ГРУНТ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ ПРИ ИХ РАЗЛИВАХ

© 2021 г. И. В. Кумпаненко<sup>1\*</sup>, Н. А. Иванова<sup>1</sup>, Н. Ю. Ковалева<sup>1</sup>,  
Н. А. Сахарова<sup>1</sup>, К. А. Шиянова<sup>1</sup>, А. В. Рошин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики  
им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: ivkumpan@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 20.12.2019;  
после доработки 20.12.2019;  
принята в печать 20.04.2020

Изучен процесс просачивания легкой и тяжелой сырой нефти и продуктов ее перегонки, а именно бензина, керосина, зимнего и летнего дизельных топлив, через гравелистый песок, мелкозернистые пески, песчаную морену и торф. Измерены зависимости глубин проникновения этих углеводородных жидкостей в грунты от времени. Эти зависимости были описаны простыми экспоненциальными асимптотическими функциями, причем значения асимптот представляют собой максимальные глубины просачивания для каждой пары объектов эксперимента “углеводородная жидкость – грунт”. Определены зависимости максимальной глубины просачивания от логарифма коэффициента фильтрации для всех изученных систем. Обнаружено, что эти зависимости описываются единой кривой, в данном случае – параболой.

*Ключевые слова:* нефть и нефтепродукты, аварийные разливы, просачивание в грунт, максимальная глубина просачивания, логарифм коэффициента фильтрации.

DOI: 10.31857/S0207401X21010088

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Экологические проблемы современного мира, связанные с бурным развитием нефтедобычи и нефтяной промышленности, общеизвестны. Чрезвычайные ситуации возникают при транспортировке и перегрузке сырой нефти и нефтепродуктов (ННП) и ненадлежащем их хранении [1–3]. В последние годы аварии, сопровождающиеся разливами ННП на поверхности земли [4, 5], являются одной из наиболее значительных проблем служб по чрезвычайным ситуациям. Аварии сопровождаются также разливами дизельного топлива, бензина, топлива для реактивных двигателей, печного топлива и других нефтепродуктов при их транспортировке в автомобильных и железнодорожных цистернах. Для того чтобы оценить ущерб после разлива ННП, важно достоверно знать величину пятна разлива на поверхности земли, скорость проникновения ННП в грунт и время, за которое они могут достичь уровня грунтовых вод. Во многих случаях такая информация может предоставить возможность решения данной проблемы, благодаря которому быстрые и эффективные действия помогут минимизировать загрязнение почвы и избежать загрязнения грунтовых вод.

Углеводороды, составляющие основу ННП, являются одними из наиболее вредных органических загрязнителей. Они представляют опасность как для окружающей среды, так и для здоровья человека. Углеводороды могут воздействовать на физико-химические свойства почв, а также на физиоэкологию растений и микроорганизмов почвы. Токсические компоненты, мигрирующие из почвы в грунтовые воды и сельскохозяйственные культуры, опасны для здоровья человека. При этом высокомолекулярные разветвленные и циклические углеводороды могут превращаться в окружающей среде в более токсичные вещества [6–11].

### 2. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ РАЗЛИВАХ ННП

Загрязнение окружающей среды в результате разлива ННП на поверхности грунта происходит по следующим главным направлениям: 1) распространение пятна разлива по поверхности, 2) испарение летучих компонентов ННП в атмосферу, 3) просачивание ННП в грунт. В упрощенном виде это проиллюстрировано на рис. 1 для

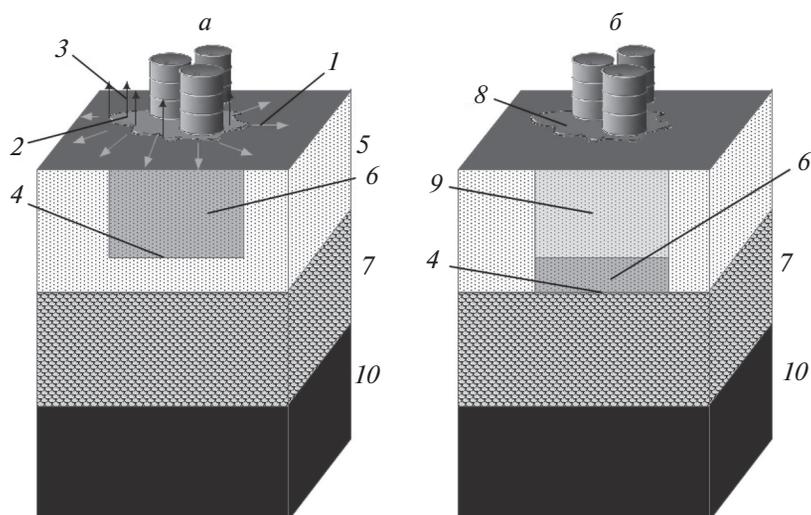


Рис. 1. Главные направления загрязнения окружающей среды при разливе ННП (пояснения см. в тексте).

начальной стадии разлива (рис. 1а) и для определенного момента времени после разлива (рис. 1б).

Распространение (1) пятна разлива (2) по поверхности и испарение (3) ННП показаны стрелками. Заметим, что такая картина наблюдается для легких фракций ННП. На рис. 1а и 1б схематично показано перемещение фронта 4 ННП в грунте в вадозной зоне 5 (ненасыщенный водой грунт) в направлении зоны грунтовых вод 7.

Пока в разлившемся пятне 2 имеется достаточное количество ННП, жидкость 6 распространяется в вадозной зоне, образуя более или менее отчетливый фронт 4, заполняя доступное пространство между гранулами грунта и вытесняя воздух и остатки воды. Постепенно фронт 4 достигает уровня грунтовых вод 7 (рис. 1б). По мере иссякания разлившейся жидкости в пятне 8 на поверхности и перемещения фронта 4 вниз объем жидкости 6 в вадозной зоне уменьшается, и образуется пространство 9 вадозной зоны с остатками ННП, находящимися там за счет сил удержания. Ниже зоны грунтовых вод 7 находится зона 10, непроницаемая для жидкости.

#### **Распространение пятна разлива по поверхности грунта**

Площадь пятна разлива во многих случаях может быть измерена прямо на месте сразу же после аварии. Для того чтобы предсказать протяженность распространения пятна после аварийного разлива, авторы работы [12] вывели упрощенные формулы с использованием теории гравитационных потоков.

#### **Испарение летучих компонентов ННП в атмосферу**

Отметим, что мы используем термин ННП для описания смеси широкого круга химических соединений, некоторые из которых являются летучими. Как химический состав ННП, так и условия окружающей среды влияют на процесс испарения. В работе [13] показано, что хотя испарение ННП в определенной степени зависит от скорости ветра, турбулентности воздушного потока, размера пятен разлива и других факторов, однако определяющими характеристиками этого процесса являются температура и время. Эти параметры, требуемые для оценки испарения ННП, легко могут быть получены в ходе лабораторных измерений для соответствующих стандартных фракций ННП.

#### **Просачивание ННП в грунт**

Просачивание (инфильтрация) разлитых ННП в грунт является важнейшей причиной возможного загрязнения почвы и грунтовых вод опасными углеводородами. На поведение и миграцию большей части ННП в вадозной зоне оказывает влияние взаимодействие между тремя несмешиваемыми флюидами: воздухом, водой и ННП, причем последнюю из этих трех сред по ее свойствам можно отнести к типичным “неводнофазным” жидкостям (НВФЖ).

Миграция ННП (и НВФЖ) в пористой среде стала объектом многочисленных исследований. Основные уравнения, описывающие миграцию ННП в вадозной зоне, являющиеся нелинейными и связаны с уравнениями, описывающими потоки воды и воздуха в этой же зоне. Это вызывает колоссальные трудности, возникающие при попытке математического описания рассматриваемого

процесса. Однако если предположить, что адвекция есть доминирующий процесс просачивания и взаимодействием с воздушной средой можно пренебречь, то получение максимально упрощенных выражений становится возможным.

В большинстве существующих математических моделей предполагается, что в течение периода, непосредственно следующего за разливом ННП,

- испарение компонентов ННП происходит только с поверхности пятна разлива, пока ННП не просочится в грунт;

- вязкость и плотность ННП остаются неизменными в рассматриваемый период;

- в процессе просачивания доминирует адвекция;
- скорость просачивания ННП в грунте удовлетворяет закону Дарси;

- структура грунта гомогенная.

Если НВФЖ разливается на поверхность грунта, она испытывает на себе направленный вниз градиент давления благодаря ее весу, который зависит от высоты столба жидкости, находящегося выше поверхности. Одновременно эта же жидкость затягивается в подповерхностную среду за счет капиллярного всасывания или капиллярного градиента давления.

Для описания скорости просачивания используется теория фильтрации многофазной жидкости. Чтобы рассчитать скорость просачивания, необходима специальная программа для решения уравнений, базирующаяся на вышеупомянутой теории, а также на законе Дарси, учитывающая функции проницаемости и соотношения удержания, характеризующие среду просачивания. В статье [14] физические закономерности движения многофазного потока рассмотрены детально. В частности, объясняется, как математически описать связь потоков каждого флюида в пористой среде. В [14] приведены уравнения, относящиеся к данной проблеме, и описаны принципы масштабирования в системе флюид–среда.

Из-за громоздкости уравнений, описывающих движение многофазного потока флюидов, авторы публикаций по данной теме часто не ограничиваются выписыванием этих уравнений, а пытаются разработать и представить компьютерные программы для их решения. Так, например, моделирующая программа для решения уравнений движения флюидов, объединенных вместе в многофазном потоке, описана в статье [15] и доступна в виде машинных кодов для обработки данных по просачиванию и дренажу флюидов, в частности ННП.

Другая, более продвинутая программа расчета движения потока флюидов, имеющая иное математическое исполнение, описана в работе [16]. В этой программе для решения уравнений движения многофазного потока флюидов используется машинный код STOMP, оказавшийся успешным

для моделирования процессов, протекающих после разлива ННП на грунт.

### *Упрощенная модель просачивания*

Теоретический анализ просачивания НВФЖ в ненасыщенный водой грунт, называемый вадозной зоной, может быть упрощен различными путями, если ввести специальные условия. Например, движением воздушной фазы можно пренебречь, если испарение компонентов ННП не вносит существенного вклада в состав анализируемого флюида. Данное обстоятельство уменьшает число связанных уравнений движения до двух (вместо трех) и снижает затраты вычислительных ресурсов при расчете инфильтрации ННП.

Попытки упростить математическую обработку экспериментальных данных по разливу и просачиванию ННП, полученных как в лабораторных, так и в полевых условиях, предпринимаются давно. Идеальным в этом отношении был бы вывод аналитических формул, описывающих зависимости глубины проникновения ННП в грунт от времени, температуры, вязкости ННП, пористости и емкости удержания грунта и других, заранее определяемых характеристик участников процесса. Однако, к сожалению, такие формулы до сих пор не выведены, и такой вывод вряд ли возможен в принципе.

В качестве попыток упрощения расчетов можно привести представление инфильтрации в одномерном вертикальном случае [17]. Для проверки такого приближения были проведены экспериментальные исследования, которые показали некоторое расхождение между наблюдаемым и теоретическим ходом кривых зависимостей глубины проникновения НВФЖ в грунт от времени (см. Figs. 5 и 6 в [17]).

Другая упрощенная модель описана в работе [18]. Конкретно использована модель резкого фронта вытеснения, в которой пренебрегают динамической сложностью НВФЖ путем введения в рассмотрение изначально частично увлажненной среды. В ходе такого рассмотрения фронт инфильтрации описывается как “пробка” НВФЖ, движущаяся вниз под действием силы тяжести расположенного сверху слоя разлившейся жидкости. При этом движение или перераспределение изначально присутствующей в грунте воды, которые могут происходить в результате измененных межфазных капиллярных сил в процессе инфильтрации НВФЖ, не учитываются. Такой подход, в зависимости от многих обстоятельств, может быть или не быть разумным приближением.

Из сказанного выше следует, что в настоящее время фактически нет всеобъемлющего теоретического подхода, который позволил бы провести математическое моделирование сложных про-

**Таблица 1. Коэффициенты удержания для различных видов грунтов [19]**

Вид грунта	$R$
Гравий	0.004
Крупнозернистый песок/гравий	0.008
Среднезернистый песок/крупнозернистый песок	0.014
Илистый песок/среднезернистый песок	0.030
Глинистый ил/илистый песок	0.052

цессов, протекающих при разливе ННП (НВФЖ) в реальных условиях, имеющее достаточный предсказательный потенциал. Тем более нет простых аналитических формул, описывающих зависимость движения НВФЖ в грунтах от времени, позволяющих анализировать экспериментальные данные, не прибегая к трудоемким численным расчетам. На наш взгляд, наиболее плодотворными в текущий период времени являются экспериментальные исследования с накоплением первичных данных о наблюдениях, относящихся к процессам распространения разлившихся ННП в грунтах.

В настоящей работе нами предпринята попытка провести в лабораторных условиях исследования по просачиванию бензина АИ-93, керосина, дизельного топлива (зимнего и летнего), легкой и тяжелой нефти через различные грунты. Основное внимание уделялось измерению зависимости глубины проникновения НВФЖ в грунт от времени.

### 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСАЧИВАНИЯ ННП В ГРУНТ

#### *Экспериментальная часть*

Исследование просачивания ННП в грунт в лабораторных условиях проводилось на установке, показанной на рис. 2. Основным элементом установки является колонка 1, представляющая собой трубу из молибденового стекла длиной 220 см и внутренним диаметром 5 см с фланцами 2, соединяющимися между собой с помощью специальных стыковочных шарнирных хомутов. На рис. 2а–в изображены три копии колонки: в начальной, промежуточной и конечной стадиях процесса инфильтрации ННП в грунте. С двух торцов к трубе колонки крепятся с помощью болтов/гаек через силиконовые уплотнения заглушки 3 и 4, изготовленные также из молибденового стекла с фланцами, соответствующими фланцам основной трубы. В нижней части трубы впаивают стеклянный фильтр 5, являющийся основанием для испытуемого образца грунта, находящегося в колонке. Выше уровня колонки расположен сосуд 6 с исследуемой жидкостью (ННП), которая

поступает в колонку по трубопроводу 7 при открытии вентиля 8. Перед экспериментом колонка заполняется грунтом 9 от уровня стеклянного фильтра 5 до уровня 10.

Для облегчения визуального наблюдения фронта 11 движения жидкости в колонке и определения глубины ее проникновения в грунт были использованы окрашенные (оранжевого цвета) нефтепродукты. На рис. 2 цифрами 12 и 13 обозначены соответственно исходный нефтепродукт и смесь нефтепродукта с грунтом, а цифрой 14 – грунт, не содержащий ННП в исходном жидком виде, в котором имеются остатки ННП (остаточное насыщение), находящиеся в нем за счет сил удержания.

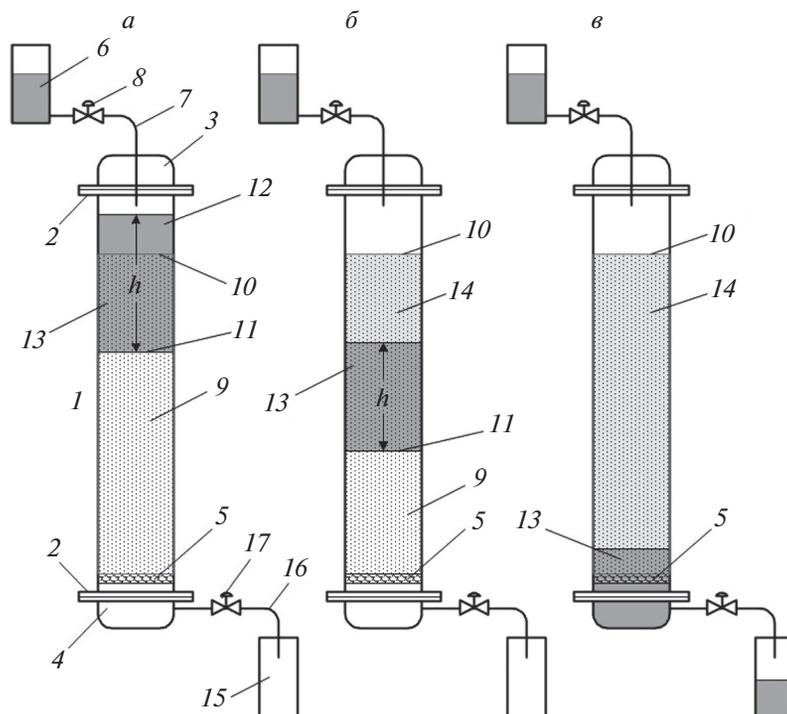
Остаточное насыщение определяется как минимальное пороговое содержание в грунте ННП, выше которого возникает движение жидкости в пористой (сыпучей) среде. Остаточное насыщение может быть описано безразмерным коэффициентом емкости удержания

$$R = V_{\text{ННП}}/V_{\text{гр}},$$

где  $V_{\text{ННП}}$  и  $V_{\text{гр}}$  – объемные доли ННП и грунта соответственно. Типичные значения  $R$  для различных видов грунтов представлены в табл. 1 с использованием данных [19].

В нижней части установки показаны сосуд 15 для слива ННП, трубопровод 16, ведущий к нему, и вентиль 17. Символ  $h$  обозначает высоту столба ННП, вес которого является движущей силой, ответственной за вертикальное перемещение жидкости в колонке. Отметим, что в условиях эксперимента, показанного на рис. 2, высота столба  $h$ , а следовательно, и его вес уменьшаются в зависимости от глубины проникновения жидкости в грунт.

Однако существуют эксперименты, в которых требуется поддерживать высоту столба жидкости над поверхностью грунта постоянной вне зависимости от глубины ее проникновения в грунт. Условия таких экспериментов моделируют процесс разлива ННП с очень большими объемами разлившейся жидкости, перемещение которой на поверхности грунта в силу тех или иных причин ограничено. Для моделирования таких условий на экспериментальной установке вместо простого сосуда 6 (рис. 2) с исследуемой жидкостью используется система с автоматическим поддержанием уровня жидкости, схематично показанная на рис. 3. Эта система состоит из сосуда 1 с поплавком 2, механически соединенным с клапаном 3, открывающим/закрывающим поток ННП, поступающий из сосуда подпитки 4. Сосуд 1 и колонка 6, соединенные гибким шлангом 5, изначально заполнены жидкостью, образуют систему сообщающихся сосудов, уровень жидкости в которых одинаков. Поскольку уровень жидкости в сосуде 1 постоянен, постоянными являются



**Рис. 2.** Схема установки для исследования просачивания ННП в грунт в начальной (а), промежуточной (б) и конечной (в) стадиях процесса инфильтрации ННП (пояснения см. в тексте).

уровень жидкости и высота столба жидкости  $h_1$  над поверхностью грунта. Уровень жидкости может быть задан заранее перемещением сосуда 1 в вертикальном направлении с последующей его фиксацией в штативе.

Исследованные ННП и грунты, а также их характеристики приведены в табл. 2 и 3. В табл. 3 приведены значения коэффициентов проницаемости  $k$ , являющихся характеристикой грунта как такового, и коэффициентов фильтрации  $c$  через данный грунт воды, которые зависят как от свойств самого грунта, так и от свойств (плотности и динамического коэффициента вязкости) фильтрующейся жидкости, т.е. воды.

Связь между коэффициентами  $k$  ( $\text{см}^2$ ) и  $c$  ( $\text{см}/\text{с}$ ) в соответствии с линейным законом фильтрации Дарси описывается формулой

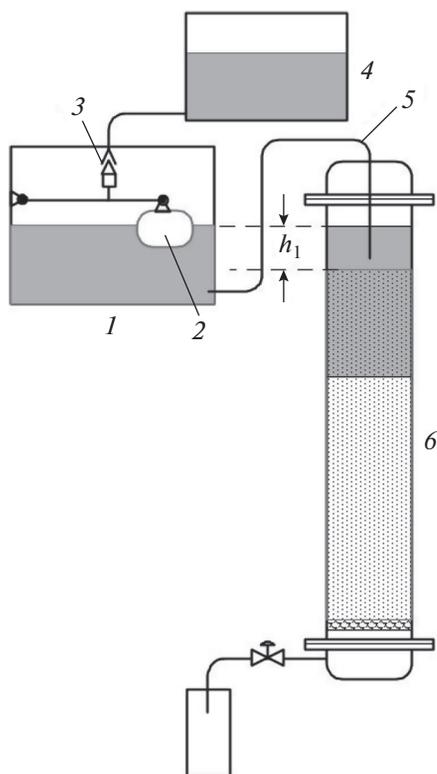
$$\frac{k}{\eta} = \frac{c}{\rho g}, \quad (1)$$

где  $\eta$  ( $\text{Пз} = \text{г}/(\text{с} \cdot \text{см})$ ) – динамический коэффициент вязкости жидкости,  $\rho$  ( $\text{г}/\text{см}^3$ ) – плотность жидкости,  $g = 980 \text{ см}/\text{с}^2$  – ускорение свободного падения.

Из выражения (1) вытекает формула для расчета коэффициентов фильтрации  $c$  через грунт для различных жидкостей, если известен коэффициент проницаемости  $k$  грунта:

**Таблица 2.** Плотность, кинематический и динамический коэффициенты вязкости исследованных ННП (температура – 20 °С)

Нефтепродукт	Плотность жидкости $\rho$ , $\text{г}/\text{см}^3$	Кинематический коэффициент вязкости $\nu$ , $\text{сСт}$	Динамический коэффициент вязкости $\eta$ , $\text{мПа} \cdot \text{с}$
Бензин АИ-93 зимний	0.7552	0.5254	0.3968
Керосин	0.815	1.84	1.5
Дизельное топливо зимнее	0.8752	8.25	7.22
Дизельное топливо летнее	0.8787	8.94	7.858
Нефть легкая (тулвинское месторождение)	0.81	52.84	42.8
Нефть тяжелая (москудынское месторождение)	0.957	168.8	161.5



**Рис. 3.** Схема установки для исследования просачивания ННП в грунт с непрерывной подпиткой исследуемой жидкостью с целью поддержания неизменной высоты ее столба над поверхностью грунта (пояснения см. в тексте).

$$c = \frac{k\rho g}{\eta}. \quad (2)$$

Воспользовавшись формулой (2), мы рассчитали значения коэффициентов фильтрации для всех представленных в табл. 2 ННП через грунты, указанные в табл. 3. Полученные данные приведены в табл. 4.

Отметим, что для удобства читателя представленные в табл. 2–4 величины даны в единицах (сСт, мПа · с, мкм<sup>2</sup>, м/с), которые чаще всего ис-

пользуются в научной и технической литературе. Однако для единообразия в расчетах, проводимых согласно формулам (1), (2) и далее в тексте, мы используем систему единиц СГС (см/г/с).

Как видно из табл. 4, величины коэффициентов фильтрации  $c$  (м/с) варьируются в очень широком диапазоне ( $10^{-4}$ – $10^{-11}$ ), что неудобно для их использования при построении графиков. Поэтому мы сочли целесообразным перейти в табл. 5 к их логарифмическому представлению:  $c \rightarrow \lg(c, \text{м/с})$ . Эти данные будут использованы ниже.

### *Исследование зависимости глубины проникновения ННП в грунт от времени*

Зависимость глубины проникновения  $d$  от времени  $t$  определялась на показанной на рис. 2 установке визуально по перемещению линии фронта  $l/l$  ННП в грунте. В ходе эксперимента в колонку заливали ~100 мл ННП. Это соответствовало исходной высоте столба  $h \approx 50$  мм, что в большинстве случаев превышает высоту слоя нефтепродукта в условиях реальных разливов ННП.

В случае искривления линии фронта мы определяли экспериментальное его расположение как среднеарифметическое от положений в точках его максимального и минимального перемещений. Экспериментальные зависимости  $d$  от  $t$  для всех изученных грунтов и ННП представлены точками на рис. 4–8.

Выше в разделе, посвященном обзору теоретических методов исследования просачивания ННП (НВФЖ) в грунты, мы уже отмечали, что, несмотря на наличие множества фундаментальных работ, в которых в ходе тех или иных допущений описывается математическое моделирование сложных процессов, протекающих при разливе ННП, их предсказательный потенциал невелик. Особенно удручает отсутствие простых аналитических формул, описывающих зависимость движения ННП в грунтах от времени и содержащих параметры, отражающие характеристики как просачивающейся жидкости, так и среды, в которой она движется, и

**Таблица 3. Исследованные грунты**

Вид грунта	Средний размер зерен, мм	Коэффициент проницаемости $k$ , мкм <sup>2</sup>	Коэффициент гидравлической фильтрации $c$ , м/с	Плотность грунта, г/см <sup>3</sup>	Пористость, %
Песок мелкозернистый	0.33	42	$4.12 \cdot 10^{-4}$	1.68	44
Песок мелкозернистый	0.29	19	$1.86 \cdot 10^{-4}$	1.65	38
Песок гравелистый	2.6	2.46	$2.41 \cdot 10^{-5}$	1.96	27
Песчаная морена	—	0.065	$6.4 \cdot 10^{-7}$	1.72	21
Торф	—	0.0015	$1.5 \cdot 10^{-8}$	0.338	—

Таблица 4. Коэффициенты фильтрации  $c$  (м/с) для исследованных систем грунт – ННП

ННП	Грунт				
	песок гравелистый	песок мелкозернистый, образец 1	песок мелкозернистый, образец 2	песчаная морена	торф
Бензин АИ-92 зимний	7.834E – 04	3.544E – 04	4.588E – 05	1.212E – 06	2.798E – 08
Керосин	2.236E – 04	1.012E – 04	1.310E – 05	3.461E – 07	7.987E – 09
Дизельное топливо зимнее	4.989E – 05	2.257E – 05	2.922E – 06	7.721E – 08	1.782E – 09
Дизельное топливо летнее	4.603E – 05	2.082E – 05	2.696E – 06	7.123E – 08	1.644E – 09
Нефть легкая	7.790E – 06	3.524E – 06	4.563E – 07	1.206E – 08	2.782E – 10
Нефть тяжелая	2.439E – 06	1.103E – 06	1.429E – 07	3.775E – 09	8.711E – 11

Таблица 5. Логарифмы коэффициентов фильтрации ( $\lg c$ ) для исследованных систем грунт – ННП

ННП	Грунт				
	песок гравелистый	песок мелкозернистый, образец 1	песок мелкозернистый, образец 2	песчаная морена	торф
Бензин АИ-92 зимний	–3.106	–3.451	–4.338	–5.916	–7.553
Керосин	–3.650	–3.995	–4.883	–6.461	–8.098
Дизельное топливо зимнее	–4.302	–4.646	–5.534	–7.112	–8.749
Дизельное топливо летнее	–4.337	–4.681	–5.569	–7.147	–8.784
Нефть легкая	–5.108	–5.453	–6.341	–7.919	–9.556
Нефть тяжелая	–5.613	–5.957	–6.845	–8.423	–10.060

позволяющих анализировать экспериментальные данные, не прибегая к трудоемким численным расчетам.

В этой связи наиболее плодотворными, по нашему мнению, являются экспериментальные исследования с накоплением первичных данных о процессах распространения разлившихся ННП в грунтах и выводом полуэмпирических зависимостей, описывающих эти процессы. Измеренные экспериментально и приведенные нами на рис. 4–8 зависимости глубин проникновения ННП  $d$  в грунт от времени  $t$  могут служить примером такого рода зависимостей. Отметим, прежде всего, следующие их особенности: функция  $d(t)$  берет свое начало в точке  $d = 0$ ,  $t = 0$ , затем монотонно возрастает и асимптотически приближается к своему максимальному значению.

Зависимости, показанные на рис. 4–6, измерялись на относительно небольшом временном интервале: как правило, 0–200 мин, а для некоторых кривых (1–3 на рис. 4, 5 и 1 на рис. 6) – на значительно (иногда вдвое) меньшем интервале. Связано это с ограниченностью длины рабочей зоны колонки (180 см). На таком малом временном интервале довольно трудно понять, являются ли экспериментальные функции  $d = d(t)$  асимпто-

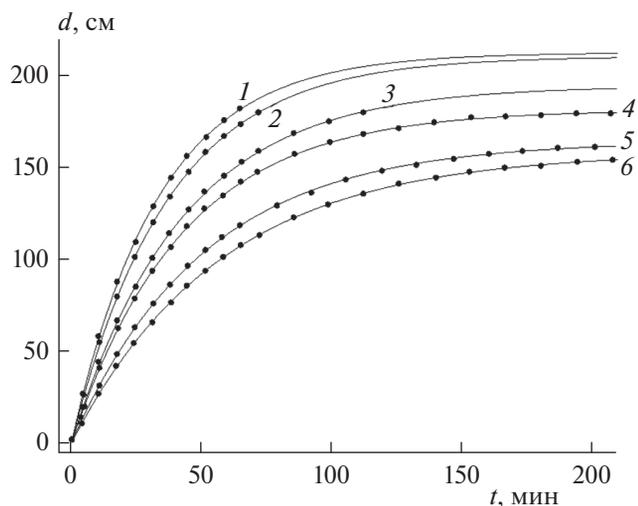
тическими. Поэтому в опытах по просачиванию через малопроницаемые грунты (песчаную морену и торф, рис. 7, 8), в которых длина колонки не является ограничивающим фактором, мы проводили измерения глубины просачивания на заведомо больших временных интервалах (0–700 мин), позволяющих оценить асимптотику функций  $d(t)$ . Из рис. 7 и 8 видно, что все экспериментально измеренные кривые являются асимптотическими.

Форма этих кривых указывает на то, что одной из простейших аналитических функций, подходящих для их описания, является экспонента:

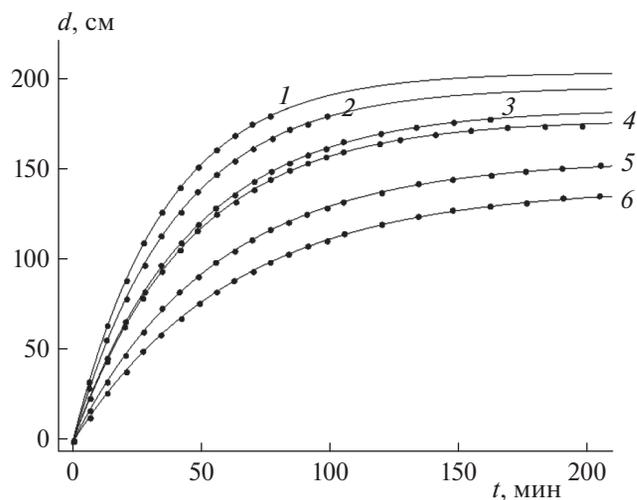
$$d = d_{as} + a \exp(r_0 t), \quad (3)$$

где  $d_{as}$  (см) – параметр, определяющий положение горизонтальной асимптоты  $d = d_{as}$ ;  $a$  (см) – параметр, характеризующий положение точки начала функции  $d(t)$  при  $t = 0$ ;  $r_0$  (мин<sup>-1</sup>) – параметр показателя экспоненты, характеризующий “крутизну” возрастания функции. Заметим, что для кривых, имеющих вид, показанный на рис. 4–8,  $r_0 < 0$ .

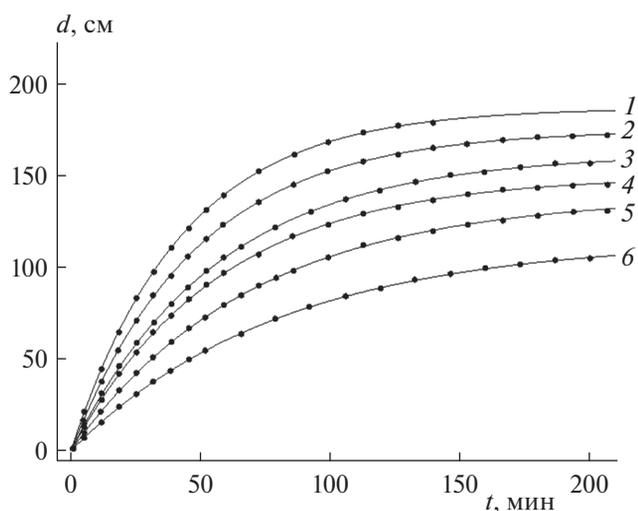
Как уже говорилось выше, для всех рассмотренных кривых  $d = 0$  при  $t = 0$ . Поэтому из (3) следует, что  $a = -d_{as}$ . В результате выражение (3) преобразуется к виду



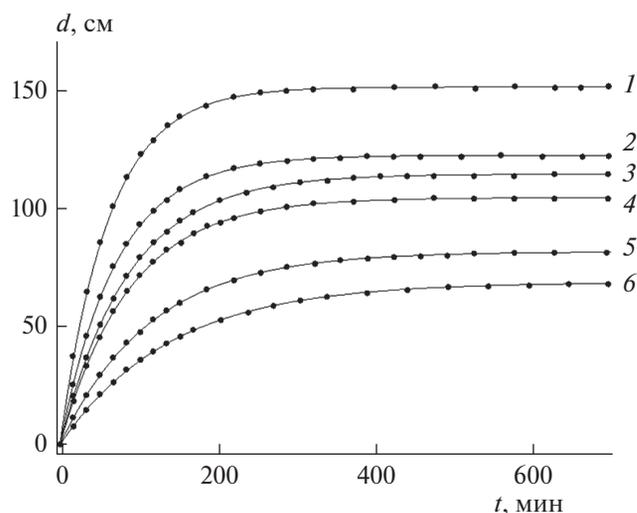
**Рис. 4.** Зависимости глубины  $d$  проникновения ННП от времени  $t$  в песке гравелистом. Испытаны следующие ННП: 1 – бензин АИ-92 зимний, 2 – керосин, 3 – дизельное топливо зимнее, 4 – дизельное топливо летнее, 5 – нефть легкая, 6 – нефть тяжелая (см. табл. 5).



**Рис. 5.** Зависимости глубины  $d$  проникновения ННП от времени  $t$  в песке мелкозернистом (образец 1). Обозначения испытанных ННП даны в подписи к рис. 4.



**Рис. 6.** Зависимости глубины  $d$  проникновения ННП от времени  $t$  в песке мелкозернистом (образец 2). Обозначения испытанных ННП даны в подписи к рис. 4.

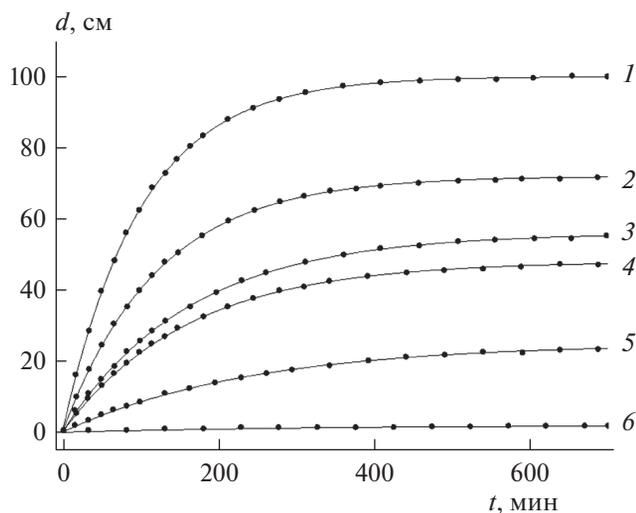


**Рис. 7.** Зависимости глубины  $d$  проникновения ННП от времени  $t$  в песчаной дюне. Обозначения испытанных ННП даны в подписи к рис. 4.

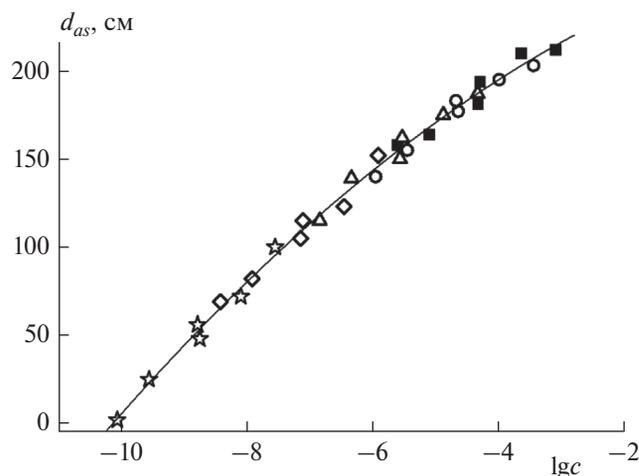
$$d = d_{as} [1 - \exp(-r_0 t)]. \quad (4)$$

Экспериментальные зависимости, показанные точками на рис. 4–8, были аппроксимированы функциями вида (4). Как видно из этих рисунков, получено вполне удовлетворительное описание экспериментальных зависимостей предложенными полуэмпирическими. Данный факт подтверждается также полученными в ходе аппроксимации всех кривых близкими к единице значениями коэффициентов детерминации:  $R^2 > 0.999$ .

Описание зависимости глубины проникновения разлившейся НВФЖ в грунт от времени с помощью простой полуэмпирической формулы асимптотического вида (4) представляет собой мощный инструмент для исследований в лабораторных условиях, так как позволяет предсказывать поведение разлившихся по поверхности ННП на больших глубинах, исследуя процесс просачивания на небольшие расстояния на колонках ограниченной длины.



**Рис. 8.** Зависимости глубины  $d$  проникновения ННП от времени  $t$  в торфе. Обозначения испытанных ННП даны в подписи к рис. 4.



**Рис. 9.** Зависимость предельной глубины  $d_{ас}$  просачивания ННП в грунт от логарифмов коэффициентов фильтрации  $lg c$ . Грунты: ■ – песок гравелистый; ○ – песок мелкозернистый, образец 1; △ – песок мелкозернистый, образец 2; ◇ – песчаная морена; ☆ – торф.

**Построение обобщенного графика зависимости предельных глубин просачивания НВФЖ в грунты различной природы на основе единой логарифмической шкалы коэффициентов фильтрации**

Использование формулы (4) позволило нам визуально определить либо, если это невозможно из-за небольшой длины колонки в лабораторной установке, рассчитать предельные глубины просачивания ННП в грунты. Очевидно, что для жидкости, зависимость глубины проникновения которой в грунт от времени описывается формулой (4), предельная глубина просачивания (инфильтрации) равна  $d_{ас}$ . Таким образом, аппроксимируя зависимости  $d$  от  $t$ , показанные на рис. 4–8, этой формулой мы определили искомые предельные глубины, величины которых приведены в табл. 6.

Выше мы уже отмечали, что коэффициенты фильтрации  $c$  через данный грунт жидкости зависят как от свойств самого грунта, так и от свойств (плотности и динамического коэффици-

ента вязкости) этой жидкости. В настоящей работе мы попытались проанализировать зависимость наблюдаемой в эксперименте предельной глубины проникновения ННП в грунт от коэффициентов фильтрации  $c$  системы грунт–жидкость, представив эту зависимость в виде обобщенного графика, одновременно включающего в себя данные для всех изученных грунтов и жидкостей. Поскольку величины коэффициентов фильтрации  $c$  варьируются в очень широком диапазоне ( $10^{-4}$ – $10^{-11}$  м/с), для удобства построения графика в качестве аргумента вместо  $c$  мы использовали  $lg c$ . Такой график представлен на рис. 9.

Предпринятая нами попытка представить данные, полученные в опытах по просачиванию ННП через сильно различающиеся грунты, на едином графике оказалась довольно успешной. Обнаружено, что в рамках умеренного разброса экспериментальные точки ложатся на единую кривую, в данном случае параболу, что было установлено в результате аппроксимации зависимости степенным рядом. Та-

**Таблица 6. Предельные глубины  $d_{ас}$  (см) просачивания ННП в исследованных грунтах**

ННП	Грунт				
	песок гравелистый	песок мелкозернистый, образец 1	песок мелкозернистый, образец 2	песчаная морена	торф
Бензин АИ-92 зимний	212	203	187	152	100
Керосин	210	195	175	123	72
Дизельное топливо зимнее	194	183	162	115	48
Дизельное топливо летнее	181	177	150	105	56
Нефть легкая	164	155	139	82	25
Нефть тяжелая	158	140	115	69	2

ким образом, если известен коэффициент проницаемости грунта  $k$ , то с помощью формулы (2), используя зависимость, показанную на рис. 9, можно предварительно оценить глубину проникновения в грунт жидкости с известными значениями ее плотности и динамической вязкости.

## ВЫВОДЫ

1. Изучен процесс просачивания (инфильтрации) разлитых ННП в грунты, являющегося важнейшей причиной возможного загрязнения почвы и грунтовых вод опасными углеводородами.

2. Отмечено, что, несмотря на возросшее число теоретических работ в этой области, включающих математическое моделирование сложных процессов, протекающих при разливе ННП (НВФЖ) в реальных условиях, сопровождающееся трудоемкими численными расчетами, наиболее плодотворными в текущий период времени являются экспериментальные исследования с накоплением первичных данных, относящихся к процессам распространения разлившихся ННП в грунтах. Такие исследования позволяют вывести полуэмпирические формулы аналитического вида, описывающие процесс и имеющие достаточный предсказательный потенциал.

3. Проведены экспериментальные исследования в лабораторных условиях по просачиванию бензина АИ-93, керосина, дизельного топлива (зимнего и летнего), легкой и тяжелой нефти через различные грунты: гравелистый и мелкозернистый пески, песчаную морену и торф. Основное внимание уделялось измерению зависимости глубины проникновения ННП в грунт от времени. Показано, что эта зависимость имеет асимптотический вид и может быть описана простой экспоненциальной формулой для всех изученных пар сочетаний грунт–ННП.

4. Проведен анализ зависимости наблюдаемой в эксперименте предельной глубины проникновения ННП в грунт от коэффициентов фильтрации системы грунт–жидкость, представленной в виде обобщенного графика, одновременно включающего в себя данные для всех изученных пар сочетаний грунтов и жидкостей. Поскольку величины коэффициентов фильтрации варьируются в очень широком диапазоне ( $10^{-4}$ – $10^{-11}$  м/с), для удобства при построении графика в качестве аргумента вместо этого коэффициента использовался его десятичный логарифм.

5. Обнаружено, что в рамках умеренного разброса экспериментальные точки ложатся на единую кривую. Таким образом, если известен коэффициент проницаемости грунта, то, используя обобщенный график зависимости (см. выше), можно предварительно оценить глубину проникновения в грунт жидкости с известными значениями ее плотности и динамической вязкости.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ИХФ РАН № 46.15 (номер темы ФАНО: 0082-2014-0005; номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А17-117091220076-4).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Atlas R.M., Hazen T.C.* // Environ. Sci. Technol. 2011. V. 45. P. 6709; <https://doi.org/10.1021/es2013227>
2. *Adeniyi A.A., Afolabi J.A.* // Environ. Intern. 2002. V. 28. P. 79; [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(02\)00007-7](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(02)00007-7)
3. *Zhou Q., Sun F., Liu R.* // Ibid. 2005. V. 31. P. 835; <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.05.039>
4. *Телегина Е.А., Алекперов В.Ю., Арбатов А.А.* Безопасность России. Энергетическая безопасность (Нефтяной комплекс России). М.: МГФ “Знание”, 2000.
5. *Слащева А.В.* // Пробл. безопасн. и чрезвычай. ситуаций. 1997. Вып. 9. С. 54.
6. Toxicological profile for total petroleum hydrocarbons (TPH). U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Atlanta. GA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1999.
7. Canada-wide standards for petroleum hydrocarbons (PHC) in soil. Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), 2008.
8. *Li H., Zhang Y., Zhang C.G., Chen G.X.* // J. Environ. Quality. 2005. V. 34. P. 1073; <https://doi.org/10.2134/jeq2004.0438>
9. *Plaza G., Nalecz-Jawecki G., Ulfvig K., Brigmon R.L.* // Chemosphere. 2005. V. 59. P. 289; <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.049>
10. *Rao C.V., Afzal M., Malallah G., Kurian M., Gulshan S.* // Environ. Monit. Assess. 2007. V. 132. P. 439; <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9546-5>
11. *Ye B., Zhang Z., Mao T.* // Chemosphere. 2007. V. 68. P. 140; <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.12.074>
12. *Grimaz S., Allen S., Stewart J., Dolcetti G.* // Selected Paper Ichea P8, AIDIC Conf. series. 2007. V. 8. P. 151.
13. *Fingas M.F.* // J. Hazard. Mater. 2004. V. 107. P. 27; <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.11.007>
14. *Parker J.C.* // Rev. Geophys. 1989. V. 27. № 3. P. 311; <https://doi.org/10.1029/RG027i003p00311>
15. *Kaluarachchi J.J., Parker J.C.* // Water Resour. Res. 1989. V. 25. № 1. P. 43; <https://doi.org/10.1029/WR025i001p00043>
16. *White M.D., Oostrom M., Lenhard R.J.* // Adv. Water Resour. 1995. V. 18. № 6. P. 353; [https://doi.org/10.1016/0309-1708\(95\)00018-E](https://doi.org/10.1016/0309-1708(95)00018-E)
17. *Reible D.D., Illangasekare T.H., Doshi D.V., Malhiet M.E.* // Groundwater. 1990. V. 28. № 5. P. 685; <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1990.tb01984.x>
18. *Weaver J.W., Charbeneau R.J., Lien B.K.* // Water Resour. Res. 1994. V. 30. № 1. P. 93; <https://doi.org/10.1029/93WR02341>
19. *Halmemies S., Grondahl S., Nononen K., Tuhkanen T.* // Spill Sci. Technol. Bull. 2003. V. 8. № 5–6. P. 451; [https://doi.org/10.1016/S1353-2561\(03\)00002-1](https://doi.org/10.1016/S1353-2561(03)00002-1)

## КРАУН-ЭФИРЫ – СЕЛЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ РАДИОАКТИВНЫХ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2021 г. В. Ф. Громов<sup>1</sup>, М. И. Иким<sup>1\*</sup>, Г. Н. Герасимов<sup>1</sup>, Л. И. Трахтенберг<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова  
Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*E-mail: [ikim1104@rambler.ru](mailto:ikim1104@rambler.ru)

Поступила в редакцию 18.05.2020;

после доработки 18.05.2020;

принята в печать 22.06.2020

Систематизирован и проанализирован экспериментальный материал по методам получения сорбирующих систем, содержащих краун-эфиры, и их комплексообразующим свойствам с катионами некоторых радиоактивных и тяжелых металлов. Показано, что сорбенты, в которых краун-эфиры связаны с органической или неорганической подложкой ковалентными связями, обладают более высокой стабильностью в процессах очистки коммунальных и производственных сточных вод от радионуклидов и тяжелых металлов. Основным фактором, определяющим эффективность сорбции катиона, является соответствие между размером катиона и диаметром полости краун-эфира.

*Ключевые слова:* сорбция, сорбенты, радиоактивные и тяжелые металлы, сточные воды, краун-эфиры, эффективность, селективность.

DOI: 10.31857/S0207401X21010039

### ВВЕДЕНИЕ

Широкое развитие химических технологий, в частности процессов, использующих радиоактивные элементы и соли тяжелых металлов, потребовало разработки эффективных и недорогих методов очистки сточных вод, а также извлечения и утилизации содержащихся в них ценных продуктов (см., например, [1]). Проблема очистки жидких отходов различных производств, приносящих огромный вред окружающей среде и здоровью населения, в последнее время приобрела статус приоритетной в ряде научных дисциплин и является предметом исследований различных научных коллективов.

Наиболее опасными являются отходы радиоактивных, радиохимических и гальванических производств, которые могут содержать тяжелые и радиоактивные металлы (не только в виде солей, но и в виде металлорганических соединений), а также примеси органических соединений. В отличие от содержащихся в воде органических загрязнителей, ионы тяжелых и радиоактивных металлов, многие из которых обладают токсическим и канцерогенным действием, не являются биоразлагаемыми и имеют тенденцию накапливаться в живых организмах.

Существующие методы утилизации жидких отходов, содержащих соли тяжелых металлов и радиоактивные элементы, очень дороги, трудо-

емки и часто неэффективны. Кроме того, применяемые в ряде случаев методы химического осаждения, а также электрохимические методы не позволяют проводить глубокую очистку и не могут быть использованы для обработки разбавленных растворов радиоактивных веществ, так как даже в малых концентрациях оставшиеся в растворе радиоактивные элементы могут оказывать серьезное воздействие на здоровье человека [2–6].

Один из способов очистки разбавленных и полуразбавленных растворов загрязняющих веществ заключается в использовании сорбирующих систем. При этом главная проблема заключается в создании селективных сорбентов, способных извлекать катионы “вредных” тяжелых металлов и радиоактивных элементов в присутствии “балластных” ионов (таких, например, как  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  и др.), не оказывающих вредного влияния на окружающую среду.

В настоящее время для очистки сточных вод широко применяются синтетические ионообменники и природные иониты (гранулированный бентонит, монтмориллонит и др.), которые обладают высокой сорбционной емкостью [7]. Однако энергия связи ионов металлов с функциональными группами в обычных ионитах не превышает 8–12 кДж/моль, что не позволяет извлекать с помощью таких сорбентов ионы металлов из сильно разбавленных растворов. Кроме того, обычные иониты не обладают достаточно высокой селективностью.

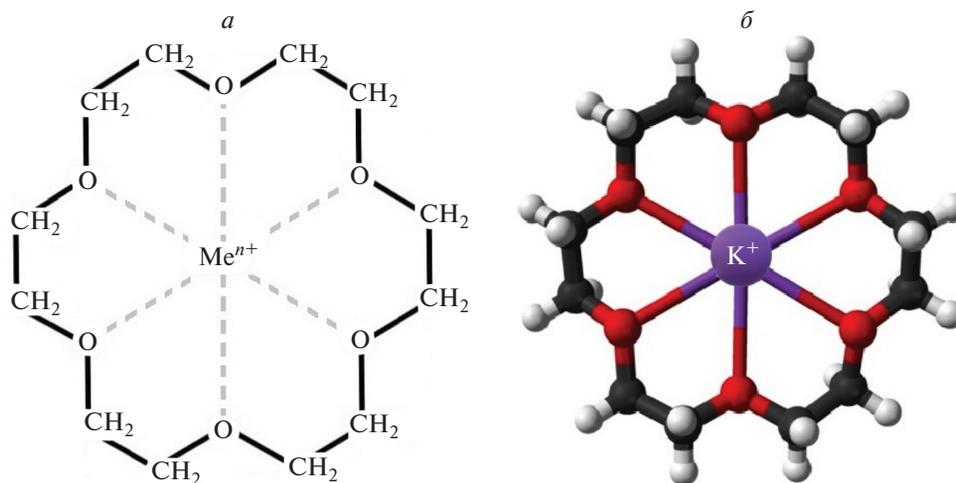


Рис. 1. Схема комплекса 18-краун-6-эфира: *a* – с ионом  $Me^{n+}$ ; *б* – с ионом  $K^+$ .

В то же время используемые для очистки в ряде случаев хелатные смолы характеризуются высокой прочностью связи с ионами металлов (энергия связи достигает 60–100 кДж/моль). Такая высокая прочность связи способствует достижению высокой эффективности сорбции хелатной смолы по отношению к различным катионам. Однако при этом возникают трудности с осуществлением регенерации смолы и утилизации сорбированных элементов [8]. Поэтому такие ионообменники с сорбированными элементами обычно подвергают “захоронению”, что представляет серьезную экологическую проблему.

Более перспективным представляется использование открытых в 70-х годах прошлого века Нобелевским лауреатом С. D. Pedersen краун-эфиров (КЭ) для селективного извлечения катионов металлов. Большой интерес к макроциклическим полиэфирам (далее – макроциклам), или КЭ, обусловлен главным образом их способностью сорбировать присутствующие в растворах ионы металлов в результате внедрения последних во внутреннюю полость молекулы-носителя и прочно удерживать их в ней. Константы устойчивости образующихся при этом комплексов существенно выше, чем в случае соединений, где в роли лигандов выступают линейные аналоги с тем же числом донорных атомов. На рис. 1 приведены схемы комплексов ионов металлов с КЭ, из которых видно, что в циклополиэфирных комплексах реализуется особый эффект взаимодействия иона металла с несколькими атомами-донорами в сравнительно небольшом замкнутом объеме.

В результате такого кооперативного донорно-акцепторного взаимодействия и обеспечивается довольно прочная связь между ионом и донором (макроциклический эффект) [9]. Высокая прочность связи ионов металлов с краун-эфирами де-

лает эти комплексы перспективными продуктами для извлечения различных металлов, в частности тяжелых и радиоактивных, из растворов. С термодинамической точки зрения используемые в качестве сорбентов КЭ занимают промежуточное положение между простыми и хелатными ионообменными смолами. В зависимости от структуры энергия связи КЭ с катионами металлов находится в пределах от 20 до 40 кДж/моль. Такая прочность связи, с одной стороны, способствует высокоэффективному извлечению металла из раствора и, с другой – дает возможность регенерировать сорбент путем элюирования из него поглощенных катионов.

Селективность комплексообразующей способности КЭ, а следовательно, и эффективность извлечения из раствора определенного металла в значительной степени зависят от соответствия между размерами диаметра полости полиэфирного цикла и катиона извлекаемого металла, природы заместителя в макроцикле, а также вида донорных атомов.

Работы по использованию КЭ для извлечения из растворов различных радиоактивных (стронций, цезий, литий) и тяжелых (свинец, медь и другие) металлов ведутся уже более 50 лет. Первые обзоры, посвященные комплексообразованию макроциклов с катионами металлов, появились уже в 80–90-х годах прошлого столетия [10–14].

За последнее время выполнено большое число работ, посвященных разработке новых эффективных сорбентов на основе КЭ и изучению процесса извлечения металлов из растворов. В данном обзоре сделана попытка систематизировать имеющиеся в литературе экспериментальные результаты по способам получения высокоэффективных сорбентов на основе КЭ, предназначенных для извлечения радиоактивных и некоторых

других металлов, а также обобщить развитые к настоящему времени представления о природе сорбционного процесса.

### МЕТОДЫ ИММОБИЛИЗАЦИИ КРАУН-ЭФИРОВ

Хотя КЭ способны образовывать комплексы с ионами металлов, и их растворы можно применять в качестве эффективного экстрагента, к сожалению, использование таких растворов имеет ряд недостатков, включая образование эмульсии, большое количество вторичных отходов и др. Для практического использования КЭ в процессе извлечения ионов металлов из разбавленных водных растворов необходимо получить сорбирующие материалы путем связывания КЭ с соответствующей органической или минеральной матрицей. В качестве минеральных подложек можно использовать пластинки, изготовленные из простого или пористого кварцевого стекла, а также из керамического материала, обычно применяемого для приготовления тугоплавких тиглей.

Пористую подложку необходимо выбирать таким образом, чтобы диаметр пор был несколько больше размера молекул КЭ. С учетом длин связей и валентных углов, а также величин ван-дер-ваальсовских радиусов атомов максимальный размер, например такой крупной молекулы, как дибензо-18-краун-6-эфир, составляет около 15 Å. Поэтому в качестве пористой подложки для получения сорбентов следует использовать силикагель с диаметром пор около 40 Å. Такое различие в размерах позволяет молекулам КЭ свободно проникать в поры подложки и осаждаться на их поверхности. Из-за относительно малого размера пор формирование кристаллов КЭ в этих порах затруднено. Поэтому КЭ присутствуют в системе в молекулярной форме в виде малых молекулярных кластеров, что существенно облегчает взаимодействие между КЭ и катионами металлов.

Наиболее простым способом иммобилизации КЭ является их адсорбция на носителе, или пропитка носителя раствором краун-эфира в соответствующем растворителе. Именно таким образом 18-краун-6-эфир и его производные (такие, например, как бензо- и дибензозамещенные 18-краун-6-эфиры) наносили на силикагель, кизельгур, карбоксилхром и графитированную сажу для использования в хроматографическом разделении органических веществ [15–18].

В 90-х годах предпринимались попытки создания твердых экстрагирующих систем путем пропитки пористых минеральных пластин растворами 15-краун-5- и 18-краун-6-эфиров, не содержащих заместителей, с последующим удалением растворителя [19, 20]. Однако практическая ценность таких систем в качестве сорбентов ограни-

чена вследствие вымывания КЭ из системы в процессе эксплуатации. Как результат, эффективность этих сорбентов заметно снижается с увеличением срока их эксплуатации.

Процесс иммобилизации КЭ в органическую или минеральную матрицу может приводить либо к образованию химической связи между матрицей и КЭ, либо сопровождаться физическим импрегнированием макроцикла в объем матрицы без какого-либо химического взаимодействия между компонентами. Естественно, что способ связывания с матрицей влияет на основные закономерности взаимодействия ионов металлов с макроциклами и главным образом на эффективность, стабильность и селективность комплексообразования.

Для увеличения прочности связи КЭ с минеральной или органической подложкой ее обрабатывают веществом, содержащим реакционноспособные группы, способные реагировать как с поверхностью подложки, так и со специально привитыми к молекулам КЭ функциональными группами, например  $\text{NH}_2$ -группами [21]. Следует отметить, что введение в макроцикл функциональных групп, способных реагировать с поверхностью сорбента, является трудоемким и дорогостоящим процессом. Это в значительной степени ограничивает возможность приготовления наиболее подходящего сорбента для конкретного катиона металла.

Для получения твердого сорбента использовали наночастицы карбоксилированного оксида железа ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R-COOH}$ ), химически связанные с молекулами 18-краун-6-эфира, предварительно модифицированными введением в них аминогруппы [22]. В результате получался сорбент, обладающий суперпарамагнитными характеристиками. Аналогичным образом при взаимодействии силикагеля, иммобилизованного  $\gamma$ -хлорпропилсиланом (SGN), с динитробензо-18-краун-6-эфиром синтезировали твердый экстрагент дибензо-18-краун-6-SGN (DB18C6SGN) [23]. Кроме того, при взаимодействии обработанного хлорпропилтриметоксисиланом (CPTES) мезопористого кремнезема с диаминобензо-18-краун-6-эфиром получается сорбент на основе мезопористого силикагеля, модифицированного диаминобензозамещенным производным 18-краун-6-эфира (DAB18C6) [24]. При этом, однако, в результате прививки CPTES и DAB18C6 удельная поверхность мезопористого кремнезема снижается с 916 до 478  $\text{m}^2/\text{г}$ .

В работе [25] для извлечения ионов стронция  $\text{Sr}^{2+}$  использован композит из титанатных нанотрубок, пропитанных 18-краун-6-эфиром, содержащим в качестве заместителя дициклогексановые группировки (TNTs–DCH18C6). Для получения такого сорбента взвешенное количество DCH18C6 растворяли в *n*-октаноле, затем к раствору добавляли необходимое количество титанатных нанотрубок и смесь перемешивали в течение 24 ч. После

этого избыток растворителя удаляли с помощью ротационного испарителя. Импрегнированные КЭ титанатные нанотрубки сушили в вакууме при 50 °С. Показано, что синтезированный таким образом гибридный композит обладает высокой стабильностью в агрессивной кислой среде и способен эффективно извлекать ионы  $\text{Sr}^{2+}$  из кислого раствора.

Для получения сорбентов, содержащих такие импрегнированные КЭ, как бензо-15-краун-5, 18-краун-6, 15-краун-5, а также оксиметил-12-краун-4, использовались также многослойные углеродные нанотрубки [26]. Одним из основных недостатков применения этих дорогих макроциклических лигандов в качестве высокоэффективных ионообменников является их растворимость в обрабатываемых средах, что приводит к выводу 18-краун-6-эфира и его производных из процесса адсорбции. Для решения этой проблемы разработан новый многослойный композит на основе  $\alpha$ -цирконийфосфата ( $\alpha$ -ZrP), состоящий из органических и неорганических слоев и содержащий 4-аминобензо-18-краун-6-эфир [27]. Этот композит  $\alpha$ -ZrP (AM-ZrP) обладает превосходной радиационной стабильностью, а также стабильностью в кислых растворах и эффективно снижает потери 4-аминобензо-18-краун-6-эфира в процессе адсорбции.

Перспективным способом получения эффективных сорбентов для извлечения металлов из растворов является нанесение КЭ на полимерные подложки, способные набухать в обрабатываемом растворе. Таким путем еще в 80–90-х годах КЭ наносили на пенополиуретан [28, 29], полистирол [30, 31] и полиметилметакрилат [32]. Преимуществом такого способа является его простота, а основными недостатками – вымывание макроциклов с поверхности подложки и неопределенность их состояния.

Кроме того, различные азакраун-эфиры прививали на сополимеры хлорметилированного стирола и дивинилбензола [33–36]. При нанесении на катиониты различной природы закрепление макроциклического соединения происходит за счет реакции конденсации между ОН-группой катионита и аминогруппой макроцикла или присутствующего в нем заместителя [37, 38].

Для нанесения полимерных макроциклических соединений проводили полимеризацию дибензозамещенных макроциклов с формальдегидом на поверхности подложки [39]. При использовании для иницирования ионизирующего излучения, образование полимера может сопровождаться ковалентным связыванием КЭ с поверхностью подложки [40]. Нанесение КЭ на полимерные подложки, способные набухать в обрабатываемом растворе, было использовано, например, в работе [41], в которой в качестве сорбента применяли инертную полимерную подложку, импрегнированную рас-

твором 4,4'(5')-бис(трет-бутилциклогексо)-18-краун-6-эфира в октаноле.

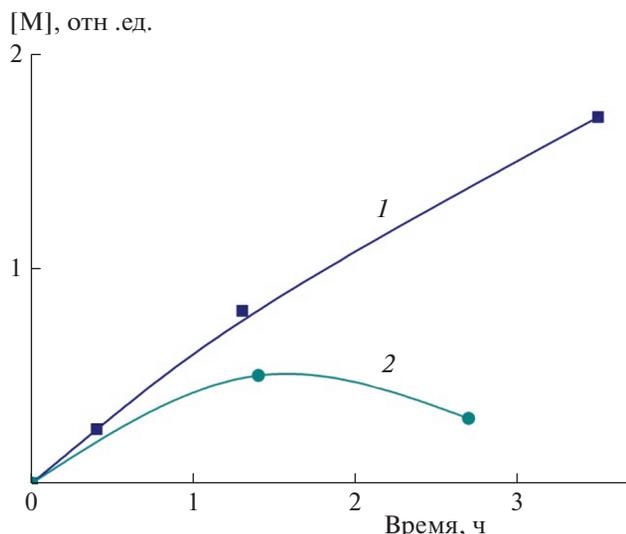
Простой и технологичный метод получения стабильных сорбентов, предназначенных для извлечения катионов металлов из водных растворов, заключается в радиационно-химической прививке КЭ к поверхности подложки. Полимерные сорбирующие системы получали в результате полимеризации акриламида или N-винилпирролидона в присутствии 15-краун-5- и 18-краун-6-эфиров и их бензозамещенных аналогов [42].

При  $\gamma$ -облучении реакционной смеси, содержащей мономер и КЭ, происходят одновременно несколько процессов, а именно: полимеризация присутствующего в смеси мономера, радиационно-химическое сшивание образующихся полимерных цепей и радиационно-химическая прививка КЭ к молекулам полимера. В итоге вследствие радиационной полимеризации в присутствии КЭ образуется сшитый полимер, содержащий привитые полиэферы: в ИК-спектре этих полимеров появляются полосы поглощения в области  $3000 \text{ см}^{-1}$ , характеризующие молекулы КЭ.

Высокомолекулярный набухающий в воде сшитый полиакриламид, содержащий иммобилизованные молекулы КЭ, получается при полимеризации акриламида в присутствии краун-эфира также под действием персульфата калия. В качестве сшивающего агента в этом случае используется метилен-бис-акриламид [42]. В отличие от полимерного сорбента, синтезированного под действием радиационного излучения, в полученном таким образом продукте молекулы КЭ как бы “захоронены” внутри полимерной сетки, однако они не связаны химическими связями с полимерными цепями. Такое различие сказывается на сорбционной активности полученных сорбентов.

Действительно, при использовании полимерного сорбента, полученного в результате радиационной полимеризации, количество поглощенного из раствора катиона металла монотонно возрастает с увеличением времени выдержки сорбента в растворе соли. Для полимерного сорбента, полученного под действием персульфата калия, когда молекулы КЭ иммобилизованы в полимерной матрице, зависимость эффективности сорбции от времени проходит через максимум (рис. 2). Такое поведение обусловлено вымыванием из сорбента не связанного с полимерной цепью КЭ. Радиационная прививка 18-краун-6- или 15-краун-5-эфиров и их бензозамещенных аналогов к пористым минеральным подложкам или полимерной матрице, позволяет получить твердые сорбенты, которые в течение длительной эксплуатации не теряют свою сорбирующую активность по отношению к ионам свинца и меди [21, 42–45].

Гамма-радиолиз КЭ сопровождается одновременным образованием различных радикалов



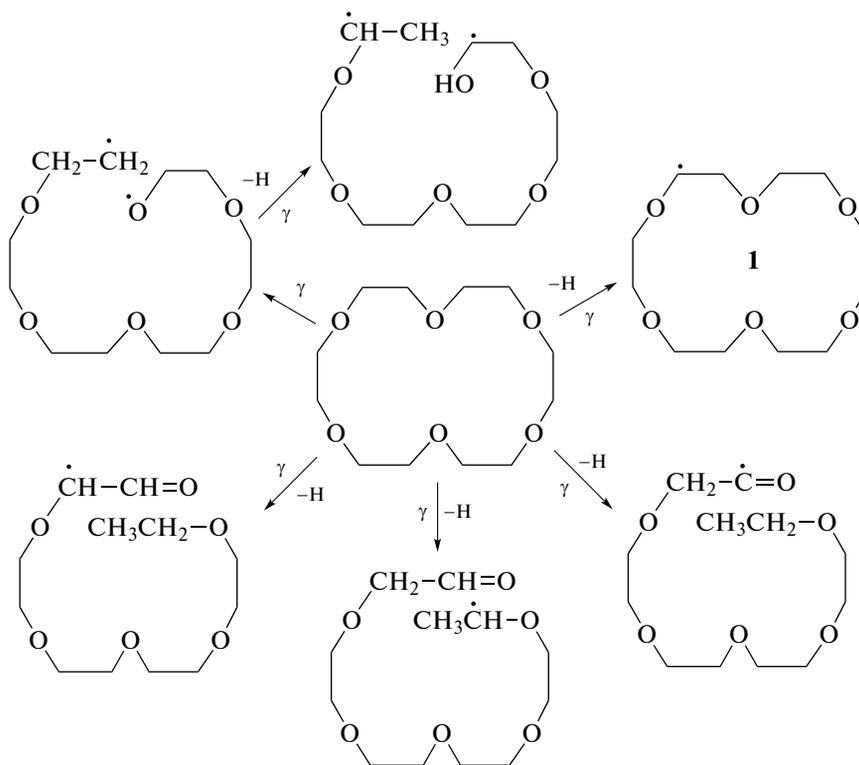
**Рис. 2.** Зависимость количества сорбированного свинца [M] от времени пропускания водного раствора ацетата свинца через колонку с 18-краун-6-эфиром: 1 – 18-краун-6-эфир в полиакриламиде, полученном путем радиационной полимеризации; 2 – 18-краун-6-эфир иммобилизован в полимерной матрице, полученной под действием персульфата калия.

(рис. 3). Однако эффективными для извлечения ионов металлов из солевых растворов являются лишь сорбенты, получаемые при взаимодействии подложки с радикалами **1**, образующимися при радиолитическом разрыве атома водорода

от метиленовой группы КЭ и содержащими замкнутый полиэфирный цикл. Доля таких радикалов в продуктах радиолитического разложения зависит от природы КЭ. Так, при радиолитическом разложении 18-краун-6- или 15-краун-5-эфира доля радикалов с замкнутым полиэфирным циклом составляет 10–11% [42, 46, 47]. Отметим, что при  $\gamma$ -облучении комплекса КЭ с металлом количество таких радикалов в значительной степени зависит от природы катиона металла. Например, при облучении комплекса КЭ–Me, состоящего из 15-краун-5-эфира и  $Be^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  или  $Ca^{2+}$ , количество образовавшихся радикалов КЭ с замкнутым полиэфирным циклом составляет 1, 27 и 2% соответственно [46].

В то же время при радиолитическом разложении замещенных КЭ, таких, например, как бензо- или дибензозамещенные краун-эфиры, образование свободных радикалов может происходить за счет отрыва атома водорода не только от полиэфирного цикла, но и от бензильной группы. В результате содержание в продуктах радиолитического разложения таких замещенных КЭ свободных радикалов **1** с замкнутым полиэфирным циклом существенно возрастает, что способствует повышению количества КЭ, привитого к полимерной цепи.

Использование полимерной матрицы для импрегнирования циклических макроэфиров описано в ряде работ [48–56]. В качестве полимеров, используемых для импрегнирования в них различных КЭ, в этих работах в основном применяли сшитые сопо-



**Рис. 3.** Схема  $\gamma$ -радиолитического разложения 18-краун-6-эфира.

Таблица 1. Селективность адсорбции CTSDC и CCTSDC для водных растворов, содержащих ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  (соотношение ионов металлов 1 : 1 : 1, pH = 4) [59]

Адсорбент	Адсорбционная емкость, мг/г			Коэффициент селективности	
	$\text{Ag}^+$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$K_{\text{Ag}^+/\text{Pb}^{2+}}$	$K_{\text{Ag}^+/\text{Ni}^{2+}}$
CTSDC	66.5	3.1	2.1	21.5	31.7
CCTSDC	44.6	1.1	0	40.5	$\infty$

лимеры на основе акриловых мономеров. Так, в работе [48] разработаны полимерные сорбенты для хроматографического разделения ионов различных металлов, в том числе некоторых радионуклидов.

Для получения таких сорбентов использовали ионообменник, синтезированный в результате радиационной сополимеризации акриламида, акриловой кислоты и акрилонитрила, а также N,N'-метиленабисакриламида. Полученный нерастворимый, но частично набухающий в воде продукт в течение 24 ч выдерживали в 0.1 М растворе NaOH, в результате чего происходила трансформация звеньев акриловой кислоты в солевую форму. После этого твердый полимер поли-(акриламид – акриловая кислота – акрилонитрил)-N,N'-метиленабисакриламид [P(AM-AA-AN)-DAM] отфильтровывали и сушили при 100 °С. Частицы полимера размером 0.5–1.0 мм выдерживали в течение 24 ч в растворе одного из трех КЭ – 18-краун-6, дибензо-18-краун-6 или ди-трет-бутилбензо-18-краун-6 – в нитробензоле и затем сушили при 50 °С в течение 24 ч. Полученные таким образом сорбенты использовали для исследования сорбции различных радионуклидов.

В обзоре [57] систематически обобщены и проанализированы результаты, полученные за последние 10–15 лет, при использовании для извлечения цезия из водного раствора сорбентов на основе производных каликсаренов, представляющих собой продукты циклической олигомеризации фенола с формальдегидом и содержащих макроцикл, объем внутренней полости которого в среднем равен 10 Å<sup>3</sup>.

К полимерным сорбентам для извлечения ионов металлов можно отнести хитозан (поли-D-глюкозамин), получаемый при деацетилировании хитина, который является наиболее распространенным природным полисахаридом. Благодаря наличию большого количества высокоактивных первичных аминогрупп и гидроксильных групп хитозан является сорбентом для ионов тяжелых и благородных металлов (см., например, работу [58]). Для дальнейшего улучшения сорбционных свойств хитозана в работе [59] получены два новых производных хитозана (CTSDC и CCTSDC) с привитым к нему N,N'-диаллил-добензо-18-краун-6-эфиром.

Для получения полимерного сорбента CTSDC порошок хитозана растворяли в уксусной кислоте, смесь нагревали до 35 °С в атмосфере азота и добавляли к ней раствор FeSO<sub>4</sub>. Полученный раствор смешивали с раствором N,N'-диаллил-добензо-18-краун-6-эфира в этаноле и затем медленно добавляли к нему H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Смесь перемешивали в течение 24 ч при 35 °С, после чего охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся твердый продукт отфильтровывали и после сушки экстрагировали этанолом для удаления непрореагировавшего КЭ. При взаимодействии CTSDC, предварительно выдержанного в течение 12 ч при комнатной температуре в 0.1 М растворе NaOH, с эпихлоргидрином (ECH) получали полимерный сорбент CCTSDC (рис. 4).

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, сорбенты CTSDC и CCTSDC обладают высокой селективностью при отделении содержащихся в водных растворах ионов серебра от ионов других металлов. Аналогичная картина наблюдается и при разделении смеси ионов палладия с другими ионами. По своей сорбционной активности и селективности полимерные сорбенты CTSDC и CCTSDC [59] значительно превосходят известные производные хитозана [60, 61].

В работах [62, 63] описана мембранная хроматографическая система, использующая в качестве стационарной фазы пористые полимерные мембраны из полисульфона (PSf), к которому привит графт-4'-аминобензо-15-краун-5-эфир (PSf-g-AB15C5). Такая система может быть использована для хроматографического разделения изотопов <sup>7</sup>Li и <sup>6</sup>Li. В качестве хроматографической системы для разделения этих изотопов использовались мембраны, состоящие из смеси поливинилацетата с хитозаном, модифицированным бензо-15-краун-5-эфиром [64].

В отличие от твердожидкостных экстракционных систем [62–64], состоящих из пористой полимерной подложки, с которой химически связаны бензопроизводные аналоги 15-краун-5-эфира, система жидкостной экстракции изотопов лития с использованием последнего [65, 66] характеризуется значительно меньшей сорбционной активностью, а также большими потерями КЭ в процессе экстракции. Это делает ее малоприменимой для практического применения.

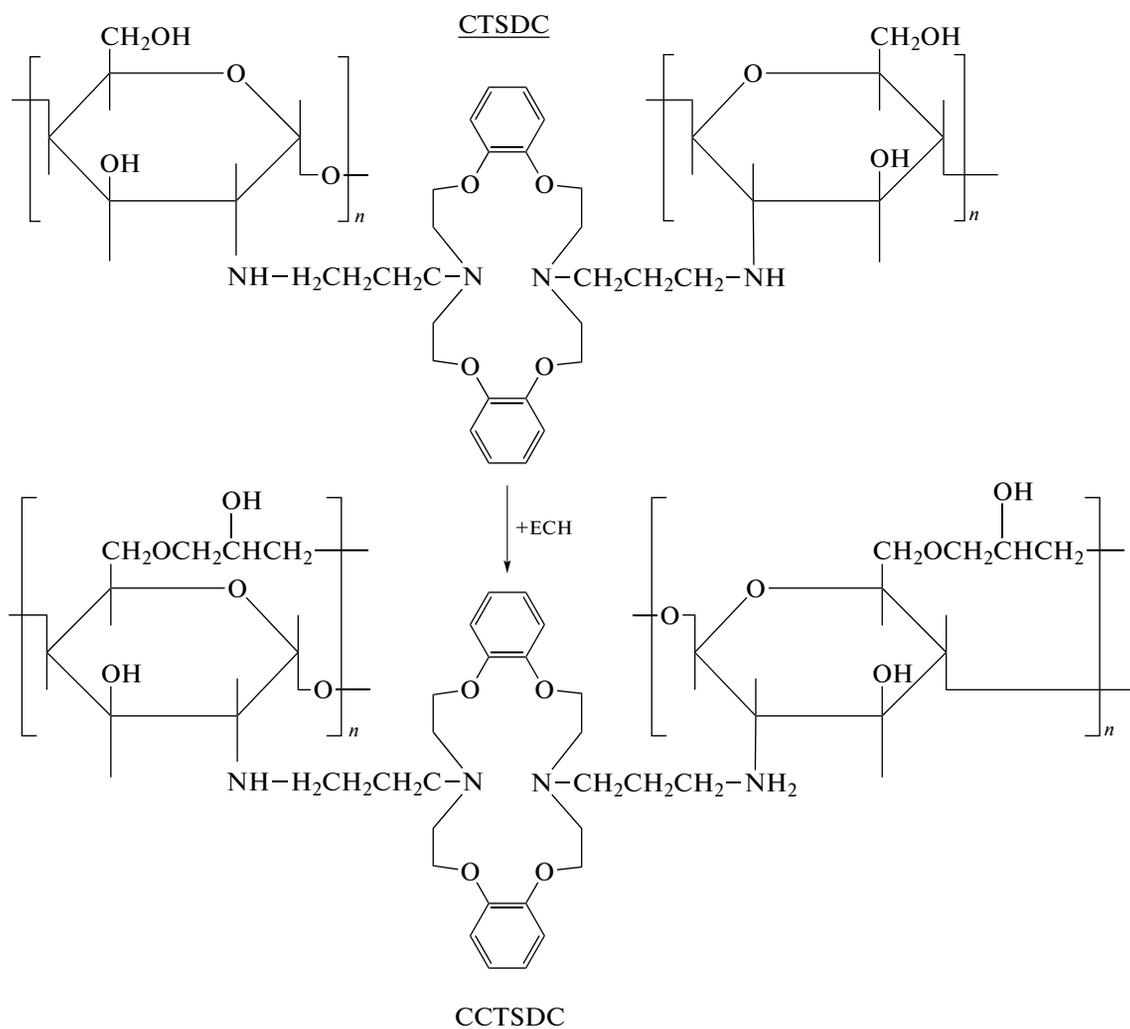


Рис. 4. Схема синтеза полимерного сорбента CCTSDC.

### КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЭФИРОВ

Одной из важных проблем, которая ограничивает применение сорбционного метода для извлечения желаемых ионов из растворов, содержащих смеси солей, является ионная селективность сорбента. Наиболее подходящими для образования комплекса с катионами таких металлов, как медь, цинк, ртуть и кадмий, диаметр которых находится в пределах 1.5–2.0 Å, являются 12-краун-4- и 15-краун-6-эфиры с размером полости в интервале от 1.2 до 2.2 Å. Для комплексного связывания катионов свинца и золота с ионным диаметром 2.40 и 2.74 Å, соответственно, подходят краун-эфиры с несколько большим размером полости.

Данные, подтверждающие зависимость сорбционной активности краун-эфиров от соответствия между размерами полости КЭ и сорбируемого катиона, приведены также в работах [42, 43, 67]. Так, после контакта с водным раствором

хлорной меди (при концентрации соли в растворе  $10^{-3}$  моль/л) интенсивность сигнала меди в РФА-спектре изменяется от 989 до 8113 отн. ед. при анализе соответственно исходной пластинки и пластинки с привитым к ней 18-краун-6-эфиром. В еще большей степени радиационная прививка 18-краун-6-эфира влияет на сорбцию из водного раствора ионов свинца. Интенсивность сигнала свинца в УФ-спектре обрабатываемого раствора изменяется приблизительно в 30 раз при использовании в качестве сорбента пористой пластинки из силикагеля, к которой был привит 18-краун-6-эфир.

Обратная картина наблюдается при использовании 15-краун-5-эфира: в этом случае сорбент более эффективно поглощает катион меди, чем катион свинца. Этот результат свидетельствует о высокой селективности сорбентов на основе КЭ: 18-краун-6-эфир более эффективно захватывает катион свинца, ионный размер которого (2.40 Å)

Таблица 2. Размеры катионов и полости краун-эфиров

Ион	Ионный диаметр, Å	Краун-эфир	Диаметр полости, Å
Na <sup>+</sup>	2.04	15-краун-5	1.7–2.2
Ag <sup>+</sup>	2.52	18-краун-6	2.6–3.2
K <sup>+</sup>	2.76	18-краун-6	2.6–3.2
Cs <sup>+</sup>	3.34	18-краун-6	2.6–3.2
Zn <sup>2+</sup>	1.48	15-краун-5	1.7–2.2
Cu <sup>2+</sup>	1.44	15-краун-5	1.7–2.2
Au <sup>+</sup>	2.74	18-краун-6	2.6–3.2
Cd <sup>2+</sup>	1.94	15-краун-5	1.7–2.2
Hg <sup>+</sup>	1.52	15-краун-5	1.7–2.2
Hg <sup>2+</sup>	2.20	15-краун-5	1.7–2.2
		18-краун-6	2.6–3.2
Pb <sup>2+</sup>	2.40	18-краун-6	2.6–3.2
Sr <sup>2+</sup>	2.72	18-краун-6	2.6–3.2

в гораздо большей степени соответствует размеру полости этого КЭ (2.60 Å), чем катион меди (1.44 Å). В то же время, как следует из приведенных в табл. 2 данных, размер полости 15-краун-5-эфира (1.70 Å) в большей степени соответствует размеру катиона меди (1.44 Å).

### Цезий

Цезий является основным продуктом деления урана и наиболее распространенным радионуклидом в загрязняющих окружающую среду радиоактивных отходах. В этом отношении <sup>137</sup>Cs – один из наиболее опасных изотопов, обладающий высокой растворимостью в воде. При авариях на АЭС, в частности при взрыве на Чернобыльской АЭС или повреждении АЭС “Фукусима-дайити” в результате землетрясения, в окружающую среду было выброшено значительное количество радиоактивного цезия, что привело к опасному ее загрязнению.

Наиболее сложной задачей является извлечение ионов Cs<sup>+</sup> из природной воды соленых озер или сточных вод, содержащих различные типы ионов. Эти ионы увеличивают ионную силу обрабатываемого раствора и, кроме того, могут составлять конкуренцию цезию в процессе сорбции. Фактически, в водных растворах ионы цезия часто сосуществуют с другими щелочными ионами, такими как Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>.

Одним из эффективных сорбентов ионов цезия, способных извлекать эти ионы даже в присутствии высоких концентраций других ионов, является система Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – 18-краун-6-эфир [22]. Разработанный сорбент обладает суперпарамагнитными свойствами, что обеспечивает легкую

переработку и высокую емкость адсорбции их на КЭ. Величина равновесной адсорбционной емкости из солевых растворов, содержащих 0.75 моль/л соли одного иона, составляет 0.182, 0.063, 0.041, 0.023, 0.019 и 0.014 ммоль/г для ионов Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> и Li<sup>+</sup> соответственно. Еще большее различие наблюдается при проведении сорбции из растворов, содержащих одинаковые концентрации солей этих металлов (при общей концентрации солей в растворе 4.5 ммоль/л). В этом случае максимальная адсорбционная емкость составляет 0.1226, 0.0217, 0.0113, 0.0063, 0.011, 0.009 ммоль/г соответственно. Порядок изменения сорбционной активности в обоих случаях совпадает с порядком изменения ионных диаметров исследованных ионов.

Таким образом, в присутствии в растворе ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> и Li<sup>+</sup> полученный сорбент обладает благоприятной селективностью в отношении Cs<sup>+</sup>, особенно в системах с несколькими ионами. Такое поведение обусловлено соответствием между размерами полости 18-краун-6-эфира (2.6–3.2 Å) и иона цезия, в то время как сосуществующие катионы (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> и Li<sup>+</sup>) имеют меньшие ионные радиусы, чем Cs<sup>+</sup>, что несколько затрудняет формирование стабильных хелатных структур с 18-краун-6-эфиром.

Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с теоретическими расчетами, проведенными на основании теории функционала плотности. Таким образом, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–18-краун-6-эфир обладает высоким сродством к ионам Cs<sup>+</sup> и действительно является эффективным сорбентом Cs<sup>+</sup> в водных растворах. Как следует из данных, приведенных в работе [68], логарифм константы устойчивости (lgK<sub>1</sub>) комплекса 18-краун-6-эфира с ионом Cs<sup>+</sup> составляет 0.99.

Для извлечения цезия из радиоактивных сточных вод использовался другой класс циклических макроэфиров – калекс-краун-эфиры [69–75]. Эффективность экстракции зависит от природы добавляемого к обрабатываемой системе разбавителя и изменяется в том же порядке, что и его диэлектрическая проницаемость [69]. При общей дозе радиации до 1000 кГр оптимальными разбавителями, обеспечивающими наиболее эффективную экстракцию, являются октиловый и изодециловый спирты.

Дибензо-24-краун-8-эфир (DB24C8), внедренный в мезопористый кремнезем, обладает высокой адсорбционной способностью по отношению к цезию (77.70 мг/г) и сохраняет селективность по отношению к нему даже в присутствии в растворе Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> в высокой концентрации [76]. Несмотря на то, что DB24C8 во избежание разрушения координационных структур не был связан с диоксидом кремния ковалентными связями, сор-

бент обладает достаточно высокой стабильностью в процессе сорбции. Адсорбционная емкость сорбента практически не изменялась в течение несколько циклов регенерации. Исследовалась также сорбция цезия с использованием сорбента на основе ДБ24С8, импрегнированного в полимерную матрицу [77].

Набухающие в воде гидрогели на основе сополимеров акриловой кислоты с акриламидом, содержащие привитый бензо-18-краун-6-эфир (В18С6Ам), обладают высокой сорбционной селективностью по отношению к ионам цезия за счет образования “сэндвичевых” комплексов  $Cs^+$  и В18С6Ам [78]. Наличие в полимерной матрице звеньев акриловой кислоты является дополнительным фактором, усиливающим сорбционную емкость сорбента. Это обусловлено тем, что помимо комплексообразования  $Cs^+$  с КЭ в этой системе происходит также электростатическое взаимодействие между положительно заряженными ионами  $Cs^+$  и присутствующими в полимерной цепи отрицательно заряженными группами  $-COO^-$  акриловой кислоты. Адсорбция  $Cs^+$  гидрогелем В18С6Ам протекает с высокой скоростью по реакции псевдотортого порядка и завершается в течение 30 мин.

### Стронций

Другим долгоживущим изотопом, наносящим большой вред окружающей среде и здоровью человека, является образующийся в процессе деления урана изотоп  $^{90}Sr$ , легко растворимый в воде. Решением проблемы извлечения стронция из сточных вод занимаются во многих исследовательских лабораториях.

Соответствие между размерами ионного радиуса Sr и полости 18-краун-6-эфира (см. табл. 2) позволяет использовать для извлечения стронция в качестве хелатообразующего агента сорбенты на основе 18-краун-6-эфира и его замещенных аналогов. Подробный обзор выполненных до 2010 года исследований по использованию различных сорбентов на основе этого эфира и некоторых его производных для извлечения стронция из растворов представлен в работе [79].

Существенное влияние на активность сорбентов оказывает природа матрицы, в которую внедрены молекулы КЭ. Одним из перспективных материалов для такой матрицы являются нанотрубки, в частности титанатные нанотрубки. Основными свойствами, которые позволяют использовать одномерные титанатные нанотрубки, являются их высокие значения удельной поверхности [80, 81] и ионообменной емкости [82–85]. Однако немодифицированные нанотрубки титаната обладают малой селективностью по отношению к стронцию и низкой эффективностью в процессе сорбции, что ограничивает область их применения.

Для повышения селективности выделения  $Sr^{2+}$  из водного раствора нитрата стронция в качестве сорбента использовали композит, состоящий из титанатных нанотрубок, пропитанных дициклогексано-18-краун-6-эфиром (ТНТ–DCH18C6) [25]. Исследование влияния добавок этого препарата к раствору азотной кислоты показало, что количество извлеченного из раствора  $Sr^{2+}$  неуклонно возрастает с увеличением концентрации  $HNO_3$  от 1 до 6 моль/л. Равновесная адсорбционная способность при этом увеличилась от 38.3 мг/г до максимального значения в 49 мг/г; в этих условиях из раствора удалялось более 95%  $Sr^{2+}$ . Дальнейшее увеличение концентрации азотной кислоты до 7 моль/л сопровождалось некоторым уменьшением эффективности сорбции. Такой же эффект оказывает увеличение ионной силы обрабатываемого раствора при добавлении к нему  $NaNO_3$ .

В отличие от ТНТ–DCH18C6 немодифицированные титанатные нанотрубки демонстрируют лучшую адсорбцию только в основном растворе (при pH около 10) с максимальным равновесным поглощением  $Sr^{2+}$ , равным 24.67 мг/г [86]. Такое их поведение показывает, что в отличие от сорбентов на основе 18-краун-6-эфира и его производных, иммобилизованных кремний-органическими связующими [56, 87], сорбент ТНТ–DCH18C6 является достаточно стабильным в агрессивной кислой среде.

Эффективный сорбент АМ–ZrP для извлечения стронция из кислых растворов получен путем интеркаляции 4-амино-бензо-18-краун-6-эфира в межслойную структуру  $\alpha$ -цирконийфосфата  $(Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O)$  [27]. Помимо исключительной селективности в отношении  $Sr^{2+}$  сорбент АМ–ZrP, так же как и рассмотренный выше ТНТ–DCH18C6, обладает превосходной термостабильностью, стабильностью в кислотных растворах и при воздействии радиации. Отметим, что сорбция  $Sr^{2+}$  в полости на АМ–ZrP протекает с высокой скоростью. Максимальная сорбционная способность АМ–ZrP к  $Sr^{2+}$  составляет 320.16 мг/г. По этому показателю АМ–ZrP значительно превосходит другие сорбенты на основе циркония (табл. 3).

При добавлении АМ–ZrP около 90% присутствующих в исходном растворе ионов  $Sr^{2+}$  сорбируется в течение первых 60 мин. Равновесное состояние достигается примерно за 150 мин.

Активность сорбента АМ–ZrP для выделения  $Sr^{2+}$  была исследована и на сложных системах, моделирующих радиоактивные сточные воды и содержащих различные ионы металлов, такие как  $Cs^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ . Показано, что АМ–ZrP демонстрирует превосходную способность селективного удаления  $Sr^{2+}$  из таких систем в присутствии  $HNO_3$ . По этому показателю АМ–ZrP заметно превосходит  $\alpha$ -ZrP. Такое различие сви-

Таблица 3. Адсорбция  $\text{Sr}^{2+}$  на сорбентах на основе циркония [27]

Сорбент	pH	Сорбционная емкость, мг/г
Аморфный фосфат циркония	11.4	134.2
Пористый фосфат циркония, монолит	7.0	22
Фосфат циркония на активированном угле	6.0	2.9
$\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$	9.0	28.01
Фосфат циркония	1.0	34
Цветкоподобный $\alpha\text{-ZrP}$	4.0	293.43
$\text{ZrP-SO}_3\text{H}$	4.0	183.21
$\alpha\text{-ZrP}$	5.0	63.14
$\text{AM-ZrP}$	5.0	320.16

детельствует о том, что для улучшения селективности очень важна интеркаляция 4-амино-бензо-18-краун-6-эфира в  $\alpha\text{-ZrP}$ . С одной стороны, внедрение 4-аминобензо-18-краун-6-эфира расширяет межслоевое расстояние  $\alpha\text{-ZrP}$  и увеличивает скорость контакта адсорбента и адсорбата. С другой – размер полости 4-амино-бензо-18-краун-6-эфира соответствует размеру ионного радиуса  $\text{Sr}^{2+}$ , а логарифм константы устойчивости комплекса ( $\lg K_1$ )  $\text{Sr}^{2+}$  с дибензозамещенным 18-краун-6-эфиром равен 1.00 [68]. Все эти факторы обуславливают отличную селективность сорбента  $\text{AM-ZrP}$  при извлечении  $\text{Sr}^{2+}$  из растворов, содержащих ионы других металлов.

Еще одним сорбентом для извлечения  $\text{Sr}^{2+}$  из водных растворов является система, состоящая из 4,4',(5')-ди(трет-бутилциклогексано)-18-краун-6-эфира ( $\text{DtBuCH18C6}$ ), иммобилизованного в виде раствора в 1-октаноле в порах подложки из макропористых частиц  $\text{SiO}_2\text{-P}$  [88]. Этот сорбент обладает селективностью извлечения  $\text{Sr}^{2+}$  из радиоактивных отходов с высоким уровнем активности, содержащих такие типичные продукты деления, как  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Cs}^{1+}$ , а также  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ .

При пропускании через хроматографическую колонку, заполненную ( $\text{DtBuCH18C6} + \text{Oct}$ )/ $\text{SiO}_2\text{-P}$ , 2.0 М раствора  $\text{HNO}_3$ , содержащего  $\sim 5.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л исследуемых металлов, в колонке оставался только  $\text{Sr}^{2+}$ , который затем можно было удалить из колонки чистой водой.

Сорбционная активность 4,4'(5')-бис(трет-бутилциклогексано)-18-краун-6-эфира, иммобилизованного в виде раствора в октаноле на инертной полимерной подложке, в процессе отделения Sr от связанных элементов (Na, K, Ca, Mg и Ba) была исследована в работе [41]. При использовании в качестве элюента 8.0 М  $\text{HNO}_3$  пропускание такой смеси солей через заполненную сорбентом хроматографическую колонку приводит к моментальному элюированию Ba и связанных с ним элементов, тогда как Sr удерживался в колонке. Затем адсорбированный Sr можно было удалить из колонки при замене элюента на 0.05 М  $\text{HNO}_3$ .

Такой метод был проверен при определении содержания Sr в карбонате бария ( $\text{BaCO}_3$ ) и в морской воде и дал отличные результаты.

Следует отметить, что авторы работы [89] полагают, что более эффективным разбавителем ди(трет-бутилциклогексано)-18-краун-6-эфира, используемого для синтеза сорбентов на его основе, является не 1-октанол, а нитробензол или 1,7-тригидрододекафторгептанол-1.

### Литий

Способность краун-эфиров сорбировать катионы металлов из растворов привела к широкому применению этих соединений для хроматографического разделения металлов, к числу которых относятся и изотопы  $^6\text{Li}$  и  $^7\text{Li}$ . Применяемые в ядерной энергетике  $^6\text{Li}$  и  $^7\text{Li}$  имеют разные сечения поглощения тепловых нейтронов и продукты реакций. Как следствие, сферы их применения несколько различны. В то время как  $^6\text{Li}$  обычно используется в качестве замены радиоактивного, нестабильного и неудобного в обращении трития, жидкий  $^7\text{Li}$ , благодаря высокой удельной теплоемкости и низкому сечению захвата тепловых нейтронов, служит эффективным теплоносителем в ядерных реакторах.

Краун-эфиры, в частности 15-краун-5-эфир и его производные, благодаря соответствию диаметра их полости размеру катиона лития, в течение ряда лет широко использовались в качестве функциональных экстракционных агентов для разделения изотопов лития [90–96]. Сравнительно недавно была разработана хроматографическая система на основе  $\text{PsF-g-AB15C5}$ , позволяющая эффективно осуществлять количественное разделение изотопов лития  $^6\text{Li}^+$  и  $^7\text{Li}^+$  [62, 63]. Коэффициент разделения изотопов, достигнутый в результате одностадийной мембранной хроматографии, составляет 1.0232. Увеличение числа стадий элюирования приводило к постепенному повышению содержания  $^7\text{Li}^+$  и  $^6\text{Li}^+$ . Относительные содержания  $^7\text{Li}^+$  и  $^6\text{Li}^+$ , полученные в результате

четырехстадийной мембранной хроматографии, увеличились на 0.26% (с 92.40 до 92.66%) и 0.2% (с 7.60 до 7.80%) соответственно.

При воздействии бензо-15-краун-5-эфира на систему хлороформ–вода, содержащую йодид лития, методом ИК-спектроскопии установлено комплексобразование КЭ с LiI в органической фазе [66]. Коэффициент разделения изотопов в этой системе для пары  ${}^6\text{Li}$ – ${}^7\text{Li}$  составил 1.017, причем более легкий изотоп лития концентрируется в органической фазе.

Для адсорбционного разделения изотопов лития методом фазовой инверсии в работе [64] была изготовлена пористая мембрана, состоящая из смеси поливинилацетата и хитозана, импрегнированного бензо-15-краун-5-эфиром. Увеличение в смеси доли импрегнированного хитозана от 20 до 50 вес.% приводило к постепенному изменению пальцеобразной структуры мембраны до губчатой структуры, причем средний размер пор увеличивался с 0.33 до 0.73 мкм. Изменение степени иммобилизации КЭ в хитозане от 1.07 до 2.60 ммоль/г сопровождалось увеличением коэффициента одностадийного разделения изотопов с 1.008 до 1.046. Изотопы  ${}^6\text{Li}$  и  ${}^7\text{Li}$  в этом случае концентрировались в мембранной и водной фазах соответственно.

Эффективный сорбент для извлечения ионов лития из водных растворов, содержащих другие ионы, был получен в результате иммобилизации окси-дibenzo-14-краун-4-эфира в углеродные нанотрубки [97]. При использовании этого сорбента эффективность сорбции изменялась в следующем ряду:  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ .

### Другие радионуклиды

Эффективность новых ионообменников, в частности поли-(акриламид – акриловая кислота – акрилонитрил)-4,4'(5)-ди-трет-бутил-бензо-18-краун-6-эфир [P(AM-AA-AN)-DAM/DtBB18C6], поли-(акриламид – акриловая кислота – акрилонитрил)-N,N'-метилendiакриламид-дibenzo-18-краун-6-эфир [P(AM-AA-AN)-DAM/DB18C6] и поли-(акриламид – акриловая кислота – акрилонитрил)-N,N'-метилendiакриламид-18-краун-6-эфир [P(AM-AA-AN)-DAM/18C6], исследовалась в процессе хроматографического извлечения некоторых радионуклидов [48].

Извлечение радионуклидов  ${}^{134}\text{Cs}$ ,  ${}^{60}\text{Co}$ ,  ${}^{65}\text{Zn}$  и ( ${}^{152} + {}^{154}\text{Eu}$ ) из жидких радиоактивных отходов с низким уровнем активности проводилось на хроматографических колонках, заполненных P(AM-AA-AN)-DAM/DtBB18C6, через которые пропускали растворы солей металлов, содержащих соответствующие радионуклиды. Установлено, что этот полимерный сорбент в солевой форме  $\text{Na}^+$  является более эффективным, чем в форме  $\text{H}^+$ . При замене в полимере акриловой кислоты на ак-

рилат натрия эффективность сорбции  ${}^{137}\text{Cs}$ ,  ${}^{134}\text{Cs}$ ,  ${}^{60}\text{Co}$  и  ${}^{65}\text{Zn}$  изменяется от 9, 13.3, 33 и 56.3% до 55.1, 54, 87.6 и 88.4% соответственно.

Подобный эффект наблюдался и в других исследованиях. Так, в экстракционной хроматографии для улучшения эффективности разделения катионов ионообменную смолу активируют раствором NaCl [49–55]. Следует отметить, что при сорбции ионов цезия полимерный сорбент в виде  $\text{Na}^+$ -формы является также более эффективным, чем его  $\text{K}^+$ -форма. Это связано с меньшим различием ионных радиусов  $\text{Cs}^+$  (1.67 Å) и  $\text{K}^+$  (1.38 Å) по сравнению с  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Na}^+$  (1.02 Å). Поэтому ион  $\text{K}^+$  в большей степени конкурирует с ионом  $\text{Cs}^+$  в процессе сорбции, т.е. может внедряться в полость 18-краун-6-эфира, что и приводит к меньшей эффективности сорбента на основе  $\text{K}^+$ -формы P(AM-AA-AN)-DAM.

Для получения радиофармпрепаратов используется связывание короткоживущих радионуклидов, таких как  ${}^{64}\text{Cu}$ ,  ${}^{67}\text{Cu}$ ,  ${}^{88}\text{Y}$ ,  ${}^{90}\text{Y}$ ,  ${}^{89}\text{Zr}$ ,  ${}^{212}\text{Pb}$ ,  ${}^{177}\text{Lu}$ ,  ${}^{212}\text{Bi}$ ,  ${}^{213}\text{Bi}$ ,  ${}^{225}\text{Ac}$ , с азокраун-эфирами [98]. Варьирование размера макроцикла, введение новых и модификация присутствующих в макроцикле заместителей позволяет значительно улучшить хелатирующие свойства лигандов, а также повысить устойчивость образующихся комплексных соединений. В частности, комплексы радионуклидов с 1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,4,7,10-тетрауксусной кислотой (DOTA), содержащей в своем составе макроцикл, обладают высокой термодинамической и кинетической стабильностью. Однако присоединение этого лиганда к радиоактивным катионам протекает с малой скоростью, и образование комплексов наблюдается лишь при высокой температуре. Наибольшей эффективностью комплекс DOTA обладает в случае связывания катионов редкоземельных металлов, имеющих заряд  $3^+$ , а также  $\text{Bi}^{3+}$ .

Для очистки поверхности нержавеющей стали от ионов  ${}^{137}\text{Cs}$  и  ${}^{90}\text{Sr}$  раствор поливинилбутирала в диоксане, содержащий различные КЭ, наносили на обрабатываемую поверхность [99]. В результате испарения растворителя на поверхности образуется полимерная пленка, способная экстрагировать радионуклиды. В зависимости от природы краун-эфира эффективность сорбентов при экстракции  ${}^{137}\text{Cs}$  возрастает в ряду 12-краун-4 < 18-краун-6 < дициклогексил-18-краун-6 < 15-краун-5, а при экстракции  ${}^{90}\text{Sr}$  – в ряду 15-краун-5 < дициклогексил-18-краун-6 < 18-краун-6 < 12-краун-4. Радиоактивность поверхности после трехкратной обработки полимерными растворами с такими добавками имеет значения, близкие к фоновым.

### Гафний, цирконий

Благодаря очень малому сечению захвата тепловых нейтронов не содержащий гафния цирконий и его сплавы находят широкое применение в ядерной промышленности. Во всех земных месторождениях цирконию сопутствует гафний, который вследствие изоморфного замещения атома Zr входит в минералы циркона. Среднее содержание гафния в циркониевых рудах составляет 2.5 вес.%. Обычно для отделения гафния от циркония использовались различные ионообменники [100, 101]. Недавно для разделения этих элементов был разработан более эффективный твердый экстрагент (SGN18), который представляет собой силикагель, содержащий 17 вес.% привитого к нему дибензо-18-краун-6-эфира [23].

Сорбционная способность SGN18 при экстракции из водных растворов, содержащих соли  $Zr^{4+}$  и  $Hf^{4+}$ , в значительной степени зависит от кислотности раствора и возрастает при повышении величины pH от 0.5 до 1.5. Поглощение ионов циркония и гафния сорбентом DB18C6 протекает с одинаковой скоростью. Максимальная концентрация адсорбированных ионов  $Zr^{4+}$  и  $Hf^{4+}$  при pH = 1.5 составляет соответственно 420.88 и 18.71 мкмоль/г. Такое различие в активности этого сорбента при экстракции  $Zr^{4+}$  и  $Hf^{4+}$  обусловлено тем, что энергия связи  $Hf^{4+}$  с комплексом DB18C6 выше, чем для  $Zr^{4+}$ . С повышением кислотности адсорбционная способность SGN18 сначала (в интервале pH от 0.5 до 1.5) возрастает, а при дальнейшем увеличении pH раствора вплоть до pH = 2.0–2.5 — значительно уменьшается, но затем вновь увеличивается в интервале pH = 2.5–3.0.

Такое влияние кислотности раствора на сорбционную активность сорбента обусловлено существованием различных форм  $Zr^{4+}$  и  $Hf^{4+}$  в разных диапазонах значений pH. В водном растворе  $Zr^{4+}$  существует в различных формах, таких как  $Zr^{4+}$ ,  $ZrO^{2+}$ ,  $[Zr(OH)]^{3+}$ ,  $[Zr(OH)_2]^{2+}$ ,  $[Zr(OH)_4]$  и  $[Zr(OH)_5]^-$ , но преобладающей его формой в растворе вплоть до pH = 3 является  $ZrO^{2+}$  [56, 102]. Именно наличием в растворе различных форм  $Zr^{4+}$ , обладающих различным сродством к сорбенту, можно объяснить изменение его эффективности при изменении pH водного раствора. Найденный экспериментально более высокий коэффициент извлечения  $Zr^{4+}$  из раствора по сравнению с  $Hf^{4+}$  хорошо соответствует результатам, полученным с использованием теории функционала плотности для комплексов  $[Zr-(DB18C6)]$  и  $[Hf-(DB18C6)]$  [23].

### Серебро

Согласно российским санитарным нормам серебро относится к “высокоопасным” химическим

веществам, и предельно допустимая концентрация серебра в питьевой воде составляет 0.05 мг/л [103]. При длительном поступлении в организм избыточных доз серебра развивается аргирия, внешне выражающаяся в серой окраске слизистых оболочек и кожи, причем преимущественно на освещенных участках тела вследствие отложения частичек восстановленного серебра. Ионы серебра оказывают генотоксичный эффект, разрушая целостность молекул ДНК в клетках, в том числе вызывая перестройки в хромосомах и фрагментацию последних.

Мезопористый кремнезем, модифицированный диаминобензозамещенным производным 18-краун-6-эфира (MSCD), является эффективным сорбентом, позволяющим селективно извлекать ионы  $Ag^+$  из водных растворов, содержащих соли других металлов [24]. По своей эффективности этот сорбент превосходит используемые ранее препараты, не содержащие краун-эфиров [104, 105]. При проведении сорбции при комнатной температуре и концентрации в растворе 10 мг/л  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  адсорбционная способность модифицированного мезопористого кремнезема по серебру составляет 24.6 мг/г, что в 1.7 раза выше, чем для немодифицированного кремнезема. Максимальная адсорбционная емкость достигается в течение 2 ч. В то же время адсорбционная способность MSCD для ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  составляет 5.11, 4.18 и 7.58 мг/г соответственно.

Увеличение концентрации соли до 80 мг/л приводит к увеличению адсорбционной емкости до 46.2 и 17.0 мг/г для MSCD и немодифицированного адсорбента соответственно. Адсорбционная емкость по отношению к другим ионам при этом практически не изменяется. Сорбент MSCD является химически стабильным и пригоден для многократного использования. После обработки этим сорбентом раствора с начальной концентрацией  $Ag^+$ , равной 10 мг/л, остаточная концентрация иона серебра в растворе составляет менее 0.04 мг/л, т.е. ниже значения предельно допустимой дозы [103].

Эффективным сорбентом для серебра являются также сорбенты на основе хитозана: CTSDC и CCTSDC [59], обладающие, как это видно из приведенных в табл. 1 данных, высокой селективностью при отделении содержащихся в водных растворах ионов серебра от ионов других металлов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в обзоре данные свидетельствуют о возможности получения высокоэффективных сорбентов на основе КЭ для извлечения ряда радиоактивных и тяжелых металлов, которые могут присутствовать в виде солей в коммунальных сточных водах, а также в отходах различных промышленных производств. Высокая скорость сорбционных процессов с участием композитов на ос-

нове КЭ, относительно невысокая стоимость этих продуктов, а также их высокая сорбционная емкость и селективность по отношению к извлекаемым элементам указывают на перспективность использования таких сорбентов в очистных сооружениях в промышленных масштабах. Приведенные в обзоре данные могут помочь в выборе подходящих сорбентов для конкретных приложений.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН (с мая 2019 г. – ФИЦ ХФ РАН) на выполнение государственного задания по теме 45.22 “Фундаментальные основы создания наноструктурированных систем нового поколения с уникальными эксплуатационными свойствами” (АААА-А18-118012390045-2), и при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-29-25038\_мк.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Роцин А.В., Усин В.В.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 7. С. 3.
2. *Wilmarth W.R., Lumetta G.I., Johnson M.E. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2011. V. 29. P. 1.
3. *Shou H., Connery K.E., Bartsch R.A. et al.* // Ibid. 2013. V. 31. № 7. P. 683.
4. *Григорьев Е.И., Трахтенберг Л.И.* // Рос. хим. журн. 1998. Т. 62. С. 101.
5. *Burlakova E.B., Goloschapov A.N., Gurevich S.M. et al.* // Eur. J. Oncol. 1998. V. 3. № 4. P. 367.
6. *Grigor'ev E.I., Trakhtenberg L.I.* Radiation-Chemical Processes in Solid State. USA: CRC Press, 1996.
7. *Григорьева Г.А., Волков В.И., Николаев Н.И. и др.* Ионный обмен. М.: Химия, 1981.
8. *Morovov A.P., Danilin L.D., Zhimailo V.V. et al.* // Adv. X-ray Anal. 1998. V. 41. P. 822.
9. *Фегтле Ф., Вебер Э.* Химия комплексов “гость–хозяин”, синтез, структуры и применение. М.: Химия, 1988.
10. *Хираока М.* Краун-соединения. Свойства и применения. М.: Мир, 1986.
11. *Izatt R.M., Bradshaw J.S., Nielsen S.A. et al.* // Chem. Rev. 1985. V. 85. P. 271.
12. *Izatt R.M., Pawlak K., Bradshaw J.S. et al.* // Ibid. 1991. V. 91. P. 1721.
13. *Григорьев Е.И., Нестеров С.В., Трахтенберг Л.И.* // ЖФХ. 1995. Т. 69. № 10. С. 1735.
14. *Grigor'ev E.I., Nesterov S.V., Trakhtenberg L.I.* // Environmental Applications of Ionizing Radiation / Ed. Cooper W.J., Curry R.D., O'Shea K.E. N.Y.: J. Wiley and Sons, Inc., 1998.
15. *Zagorevskaya E.V., Kovaleva N.V.* // J. Chromatogr. 1986. V. 361. № 1. P. 7.
16. *Черноплекова В.А., Григорьев Е.И., Ковалева Н.В. и др.* // ЖФХ. 1991. Т. 65. № 11. С. 3028.
17. *Загоревская Е.В., Ковалева Н.В., Ларионов О.Г. и др.* // Там же. 1992. Т. 66. № 4. С. 1021.
18. *Nogami M., Haratani T., Tachibana Y. et al.* // J. Radioanal. Nuclear Chem. 2015. V. 303. P. 1549.
19. *Левкин А.В.* // Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по экстракции. М.: Наука, 1991. С. 57.
20. *Абакумов Н.И., Ремез В.П.* // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по теоретической и прикладной радиационной химии. М.: Наука, 1990. С. 5.
21. *Григорьев Е.И., Нестеров С.В., Трахтенберг Л.И.* Сорбент для очистки водных сред от ионов металлов и способ его получения. Патент РФ 2057146, 1996.
22. *Liu Z., Zhou Y., Guo M. et al.* // J. Hazard. Mater. 2019. V. 371. P. 712.
23. *Qin W., Xu S., Xu G. et al.* // Chem. Eng. J. 2013. V. 225. P. 528.
24. *Hong M., Wang X., You W. et al.* // Ibid. 2017. V. 313. P. 1278.
25. *Ma J., Zhang Y., Ouyang J. et al.* // Solid State Sci. 2019. V. 90. P. 49.
26. *Du L.-J., Hu Y.-H., Wang Q.-Y. et al.* // Food Chem. 2018. V. 262. P. 118.
27. *Mu W., Yu Q., Gu J. et al.* // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 240. P. 116658.
28. *Khan A.S., Baldwin W.G., Chow A.* // Canad. J. Chem. 1981. V. 59. № 10. P. 1490.
29. *Сухан В.В., Назаренко Н.Ю., Михайлов П.И.* // Укр. хим. журн. 1990. Т. 56. № 1. С. 43.
30. *Al-Aminar S.M.S., Ashworth D.C., Narayanaswamy K. et al.* // Talanta. 1989. V. 36. № 6. P. 645.
31. *Nahum W.H., Hozwath C.* // J. Chromatogr. 1981. V. 203. № 1. С. 53.
32. *Muller F.R., Yandel H., Guglielmetti R.* // Helv. Chem. Acta. 1983. V. 66. №25. P. 1525.
33. *Percelay L., Appriou P., Handel H. et al.* // Anal. Chem. Acta. 1988. V. 209. P. 249.
34. *Paredas R.S., Valera N.S., Lindoy L.F.* // Aust. J. Chem. 1986. V. 39. P. 1071.
35. *Louvet V., Handel H., Appriou P. et al.* // Europ. Polym. J. 1987. V. 23. P. 585.
36. *Пасекова Н.А., Плетнев И.В., Формановский А.А. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1991. Т. 32. № 6. С. 607.
37. *Богатский А.В., Лукьяненко Н.Г., Пастушок В.Н.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 1. С. 115.
38. *Басюк В.А.* // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 4. С. 741.
39. *Blasius E., Jansen K.P.* // Instr. J. Chem. 1985. V. 26. P. 25.
40. *Брук М.А., Павлов С.А.* Полимеризация на поверхности твердых тел. М.: Химия, 1990.
41. *Wu S.-C., Sun C.-Y.* // Chin. Chem. Lett. 2013. V. 24. № 7. P. 633.
42. *Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Иким М.И. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 59.
43. *Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Иким М.И. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 67.
44. *Tsukanov A.V., Dubonosov A.D., Bren V.A. et al.* // Chem. Heterocyclic Comp. 2008. V. 44. P. 899.
45. *Трахтенберг Л.И., Шукин Е.Р., Герасимов Г.Н. и др.* // Хим. физика. 2006. Т. 25. С. 50.
46. *Grigor'ev E.I., Mikhaliitsyna O.V., Nesterov S.V. et al.* // Mendeleev Commun. 1994. № 2. P. 66.
47. *Grigor'ev E.I., Glebova O.V., Nesterov S.V. et al.* // Radiat. Phys. Chem. 1995. V. 45. № 4–6. P. 553.

48. Attallah M.F., Borai E.H., Hilal M.A. et al. // J. Hazard. Mater. 2011. V. 195. P. 73.
49. Attallah M.F. Ph.D. Thesis. Cairo, Egypt: Chemistry Department, Faculty of Science, Ain Shams University, 2009.
50. Attallah M.F., Borai E.H., Allan K.F. // Radiochem. 2009. V. 51. № 6. P. 622.
51. Borai E.H., Hilal M.A., Attallah M.F. et al. // Radiochim. Acta. 2008. V. 96. P. 44.
52. Shehata F.A., Attallah M.F., Borai E.H. et al. // Appl. Radiat. Isot. 2010. V. 68. P. 239.
53. Borai E.H., Harjula R., Malinen L. et al. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 172. P. 416.
54. Siyam T., Abdel-Hamid M.M., El-Naggar I.M.M. // Macromol. Rep. A. 1995. V. 32. P. 871.
55. Siyam T., El-Naggar I.M., Aly H.F. // Proc. Intern. Topical Meeting on Nuclear and Hazards Waste Management (Spectrum-96). La Grange Park, Ill.: American Nuclear Society, 1996. P. 66.
56. Zhang A., Wei Y.-Z., Kumagai M. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2004. V. 262. P. 739.
57. Wang J., Zhuang S. // Nucl. Eng. Technol. 2020. V. 328. P. 52.
58. Ng J.C.Y., Cheung W.H., McKay G. // J. Coll. Inter. Sci. 2002. V. 255. P. 64.
59. Ding S., Zhang X., Feng X. et al. // React. Funct. Polym. 2006. V. 66. P. 357.
60. Baba Y., Kawano Y., Hirakawa H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1996. V. 69. P. 1255.
61. Michiaki M., Toshiyuki S., Kazuo K. // Sep. Purif. Technol. 2002. V. 29. P. 229.
62. Pei H., Yan F., Wang Z. et al. // J. Chromatogr. A. 2019. V. 1602. P. 206.
63. Pei H., Yan F., Ma X. et al. // Eur. Polym. J. 2018. V. 109. P. 288.
64. Zeng Y., Pei H., Wang Z. et al. // ACS Omega. 2018. V. 3. № 1. P. 554.
65. Nishizawa K., Ishino S.-I., Watanabe H. et al. // J. Nucl. Sci. Technol. 1984. V. 21. P. 694.
66. Шокурова Н.А., Демина Л.И., Жилов В.И. и др. // ЖФХ. 2016. Т. 60. С. 787.
67. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Громов В.Ф. и др. // ЖФХ. 2004. Т. 78. № 4. С. 696.
68. Абрамов А.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 2000. Т. 41. № 1. С. 3.
69. Rajeswari A.S., Kadam B.R.M. // J. Environ. Chem. Eng. 2019. V. 7. № 4. P. 103216.
70. Зарипов С.Р. Дис. ... канд. хим. наук. Казань: Казанский федеральный университет, 2018.
71. Zhang A., Zhang W., Wang Y. et al. // Separ. Purif. Technol. 2016. V. 171. P. 17.
72. Wang J., Zhuang S. // Nucl. Eng. Technol. 2020. V. 52. P. 328.
73. Jagasia P., Dhama P.S., Mohapatra P.K. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2017. V. 5. P. 4134.
74. Raut D.R., Mohapatra P.K., Ansari S.A. et al. // Desalination. 2008. V. 232. P. 262.
75. Liu C., Zhang D.X., Zhao L.T. et al. // Appl. Sci. 2016. V. 6. P. 212.
76. Awual M.R., Yaita T., Taguchi T. et al. // J. Hazard Mater. 2014. V. 278. P. 227.
77. Губа Л.В., Довгий И.И., Лянунов А.Ю. и др. // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 5. С. 518.
78. Yu H.-R., Hu J.-Q., Liu Z. et al. // J. Hazard. Mater. B. 2017. V. 323. P. 632.
79. Бежин Н.А., Довгий И.И. // Успехи химии. 2015. Т. 84. С. 1279.
80. Xiong L., Yang Y., Mai J.X. et al. // Chem. Eng. J. 2010. V. 156. P. 313.
81. Xu M.Z., Wei G.D., Li S. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2011. V. 12. P. 6374.
82. Kukovecz Á., Kordás K., Kiss J. et al. // Surf. Sci. Rep. 2016. V. 71. P. 473.
83. Madarász D., Pótári G., Sági A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 15917.
84. Madarász D., Szenti I., Sági A. et al. // Chem. Phys. Lett. 2014. V. 591. P. 161.
85. Puztai P., Puskás R., Varga E. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 26786.
86. Kasap S., Piskin S., Tel H. // Radiochim. Acta. 2012. V. 100. P. 925.
87. Ye G., Bai F.F., Wei J.C. et al. // Procedia Chem. 2012. V. 7. P. 616.
88. Zhang A., Xiao C., Liu Y. et al. // J. Porous Mater. 2010. V. 17. P. 153.
89. Dovhyi I. // J. Nucl. Med. Radiat. Therapy. 2016. V. 7. № 6 (Suppl). P. 48.
90. Kim D.W., Lee N.S., Kim C.S. et al. // Eur. Polym. J. 2002. V. 38. P. 2101.
91. Ban Y., Nomura M., Fujii Y. // J. Nucl. Sci. Technol. 2002. V. 39. P. 279.
92. Otake K., Suzuki T., Kim H.-J. et al. // Ibid. 2006. V. 43. P. 419.
93. Boda A., Ali S.M., Rao H. et al. // J. Mol. Model. 2012. V. 18. P. 3507.
94. Xiao J., Jia Y., Shi C. et al. // J. Mol. Liq. 2017. V. 241. P. 946.
95. Sugiyama T., Sugiura K. // Fusion Sci. Technol. 2017. V. 71. P. 473.
96. Cui L., Yang X., Wang J. et al. // Chem. Eng. J. 2019. V. 358. P. 435.
97. Torrejos R.E.C., Nisola G.M., Park M.J. et al. // Ibid. 2015. V. 264. P. 89.
98. Егорова Б.В., Федорова О.А., Калмыков С.Н. // Успехи химии. 2019. Т. 88. С. 901.
99. Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Иванова Н.А. и др. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 2. С. 82.
100. Hubicki Z. // Solvent Extr. Ion Exc. 1988. V. 6. P. 183.
101. Poriel L., Pellet-Rostaing S., Lamotte V. et al. // Sep. Sci. Technol. 2006. V. 41. P. 2711.
102. Milonjic S., Boskovic M., Ceranic T. // Ibid. 1992. V. 27. P. 1643.
103. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Минздрав РФ, 2002.
104. Camagong C.T., Honjo T. // Anal. Bioanal. Chem. 2002. V. 373. P. 856.
105. Song X., Li C., Xu R. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. P. 11261.

## ВЛИЯНИЕ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ НА ПРОТЕКАНИЕ НЕКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ДИБЕНЗОТИОФЕНА В ДИБЕНЗОТИОФЕНСУЛЬФОНЕ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

© 2021 г. В. Н. Корчак<sup>1\*</sup>, М. Я. Быховский<sup>1</sup>, А. Н. Романов<sup>1</sup>, О. Н. Сильченкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова  
Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: korchak@polymer.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 21.08.2020;  
после доработки 21.08.2020;  
принята в печать 20.10.2020

Окисление дибензотиофена (ДБТ) используется в качестве модельной реакции при исследовании процесса каталитического окислительного десульфирования дизельного топлива. Метод окислительного десульфирования включает стадию окисления соединений тиофенового ряда, содержащихся в топливе, в соответствующие тиофенсульфоны с последующей их экстракцией из реакционной смеси с помощью полярной жидкости. В настоящей работе проведено исследование реакции окисления ДБТ в ДБТ-сульфон в растворе октана кислородом воздуха в присутствии бензальдегида при комнатной температуре и облучении реакционной смеси ультрафиолетом (УФ). Показано, что в этом случае конверсия ДБТ в 97–98% может быть достигнута без использования катализатора. Установлено также, что УФ-облучение реакционной смеси можно проводить периодически (импульсами продолжительностью 1 мин), что позволяет избежать нагрева реакционной смеси в ходе реакции.

**Ключевые слова:** некаталитическое окисление, УФ-облучение, дибензотиофен, дибензотиофен-сульфон, кислород, бензальдегид.

DOI: 10.31857/S0207401X21010064

### ВВЕДЕНИЕ

Фотоиндуцированное окисление находит широкое применение в процессах деградации органических примесей [1], деструкции полимеров [2], а также окислительной десульфуризации (ОДС) серосодержащих органических соединений [3]. Метод (ОДС) широко применяется для глубокой очистки моторных топлив от серосодержащих соединений и, в частности, от дибензотиофена (ДБТ) и его производных. В качестве катализаторов используют, как правило, соединения на основе гетерополиоксидов и солей на их основе, а в качестве окислителей – пероксид водорода [4–10], органические гидропероксиды и перкислоты [11]. Несмотря на то, что окисление ДБТ протекает достаточно быстро, селективно и в мягких условиях, использование перекисных соединений нежелательно из-за их высокой взрывоопасности. В связи с этим было предложено использовать кислород воздуха для получения перекисных соединений из подходящего субстрата непосредственно при проведении окисления ДБТ [12–14]. Авторы указанных работ показали, что подходящим субстратом для получения перекисных соединений являются альдегиды.

Образующиеся при взаимодействии альдегидов с кислородом перкислоты окисляют ДБТ до ДБТ-сульфона, а сами переходят в соответствующие кислоты.

Реакцию окисления ДБТ проводят в присутствии катализатора. Ранее нами было показано [15], что при использовании ацетата кобальта в качестве катализатора, а бензальдегида в качестве субстрата для получения перкислоты конверсия ДБТ достигает 97–99% в течение 90–100 мин при комнатной температуре. Без катализатора при комнатной температуре реакция окисления протекает крайне медленно – за 100 мин конверсия ДБТ достигает лишь 35–38%. Использование катализатора, однако, требует дополнительных стадий: приготовления катализатора, контроля активности, удаления отработанного катализатора из реакционной смеси.

Альтернативным способом проведения реакции окисления ДБТ может стать реакция фотохимического окисления ДБТ в ДБТ-сульфон. В литературе имеется сообщение [3] о некаталитическом окислении ДБТ при облучении реакционной смеси УФ-светом с использованием *трет*-бути-

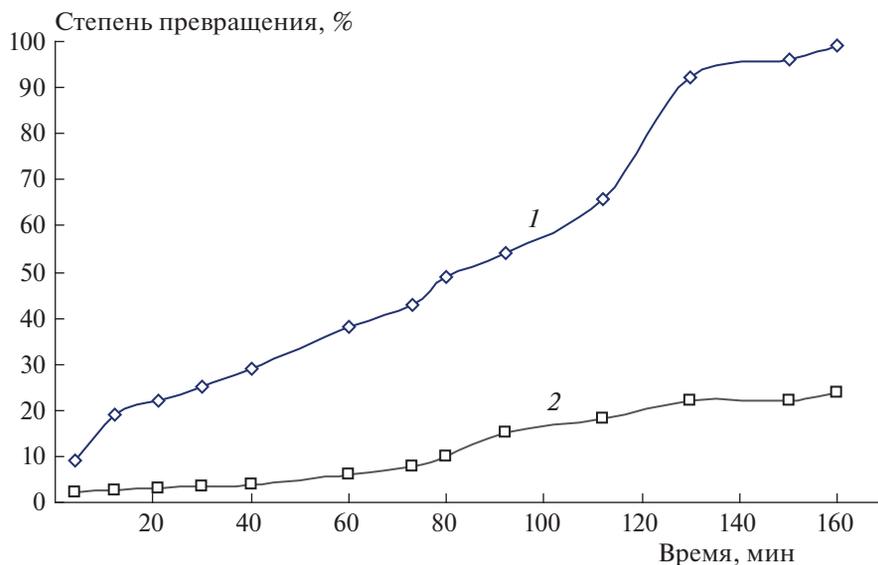


Рис. 1. Зависимость конверсии ДБТ от времени с освещением УФ (1) и без освещения (2) при температуре 23°C.

лгидропероксида в качестве окислителя. В работе [16] сообщается об окислении ДБТ кислородом воздуха с использованием альдегидов в качестве переносчиков кислорода при УФ-облучении реакционной смеси. Опыты проводились при 30°C, что требовало наличия специального термостата для поддержания постоянной температуры.

Настоящее сообщение посвящено выяснению возможности проведения некаталитического фотохимического окисления ДБТ системой бензальдегид — кислород воздуха при комнатной температуре в условиях непрерывного облучения, а также в импульсном режиме, чтобы исключить разогрев реакционной смеси.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В кварцевую колбу объемом 50 мл загружали 11 мл октана, 4,9 ммоль бензальдегида и при перемешивании добавляли в реакционную смесь 44 мг (0,24 ммоль) ДБТ. Концентрация серы в исходной смеси составляла 1000 ppm. После загрузки исходной смеси начинали продувку воздуха через реактор со скоростью 20 мл/мин. В опытах с окислением реакционную смесь облучали в течение 1 мин с периодом, равным 10 мин, до достижения конверсии в 97–98%. При этом продолжительность экспериментов составляла 170–180 мин. Для облучения использовали ртутную лампу низкого давления (длина волны — 253,6 нм). При проведении эксперимента периодически отбирали пробы (1 мкл) для хроматографического анализа и определяли концентрацию ДБТ в реакционной смеси. Анализ проводили с использованием хроматографа КРИСТАЛЛ 2000М на капиллярной колонке с фазой ZV-1 и пламенного ионизационно-

го детектора. Температуры колонки, испарителя и детектора составляли 200, 300 и 260°C соответственно.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

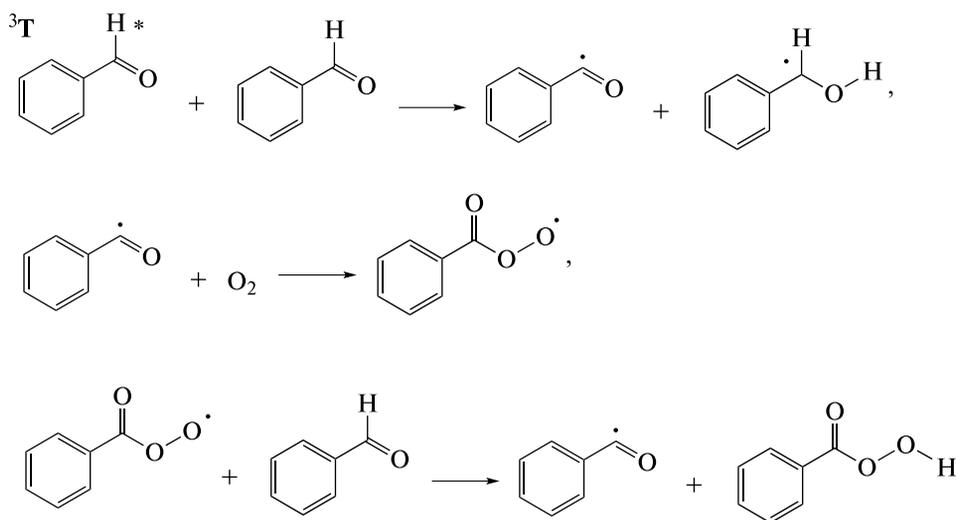
Нами была изучена зависимость степени превращения ДБТ в ДБТ-сульфон в октане от времени при температуре 23°C при окислении кислородом воздуха в присутствии бензальдегида. Эксперименты проводились как без облучения, так и в режиме облучения реакционной смеси УФ-светом. Полученные результаты, представленные на рис. 1, показывают, что облучение сильно ускоряет окисление ДБТ. Так, из приведенных данных видно, что без облучения УФ-светом скорость окисления при комнатной температуре (23°C) мала — степень превращения ДБТ за 60 мин составляет всего 5%, а за 160 мин не превышает 25% (рис. 1, кривая 1). При облучении реакционной смеси УФ-светом конверсия ДБТ в 97–98% достигается за 160 мин (рис. 1, кривая 2). Увеличение скорости достижения максимальной конверсии ДБТ сопоставимо с результатами, полученными нами ранее при использовании ацетата кобальта в качестве катализатора [15].

При проведении экспериментов с облучением реакционной смеси УФ-светом было установлено, что облучение разогревает ее примерно на 8–10°C за 90 мин. Поскольку существует сильная зависимость конверсии ДБТ от температуры [15], то подобный разогрев реакционной смеси препятствует однозначной трактовке полученных результатов. Чтобы избежать такого разогрева, нами был предложен периодический режим облучения. В течение периода, составляющего 10 мин, облучение

длится 1 мин, а 9 мин реакция протекает без облучения. В таком периодическом режиме облучение не вызывало увеличения температуры реагирующей смеси и реакция окисления ДБТ протекала изотермически. Из рис. 1 видно (кривая 2), что реакция протекает плавно во всем диапазоне измерений и периодические длительные отключения УФ не сказываются на характере кривой. Это можно объяснить тем, что во время облучения в реакционной смеси накапливается большое количество пербензойной кислоты, достаточное для проведения окисления ДБТ в период отсутствия облучения. Это согласуется с полученными нами ранее данными [15], согласно которым пер-

бензойная кислота, накопленная предварительно, окисляет ДБТ при отсутствии других источников кислорода.

Пербензойная кислота в исследуемой реакционной смеси образуется, по-видимому, в результате фотоиницируемой цепной реакции [17, 18]. Под действием ультрафиолетового излучения молекула бензальдегида переходит в синглетное возбужденное состояние, которое в результате внутренней конверсии быстро релаксирует в возбужденный триплет ( $^3T$ ). Будучи, по сути, бирадикалом, триплетно-возбужденный бензальдегид инициирует цепную реакцию:



Ранее [17, 18] было показано, что в ходе такой цепной реакции квантовый выход образования пербензойной кислоты (на один поглощенный квант УФ-излучения) может достигать нескольких молекул, что свидетельствует о высокой энергоэффективности предложенного некаталигического импульсного способа фотоиницированного окисления ДБТ в ДБТ-сульфон кислородом воздуха в присутствии бензальдегида.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена реакция окисления ДБТ в ДБТ-сульфон кислородом воздуха в присутствии бензальдегида с использованием облучения реакционной смеси ультрафиолетом при комнатной температуре (23 °С) в периодическом режиме. Показано, что при использовании периодического (импульсами продолжительностью 1 мин) режима облучения удается избежать нагрева реакционной смеси и достичь конверсии ДБТ, составляющей 97–98%, без использования катализатора. Установлено также, что УФ-облучение может быть использовано как в непрерывном, так и в перио-

дическом режиме для проведения фотоокисления ДБТ в ДБТ-сульфон кислородом воздуха в присутствии бензальдегида, что повышает эффективность данного метода как альтернативного энергосберегающего способа окислительного десульфирования моторного топлива, особенно в условиях дефицита солнечного света.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свиридова Т.В., Садовская Л.Ю., Кокорин А.И. и др. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 4. С. 81.
2. Тертышная Ю.В., Подзорова М.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 57.
3. Yokochi A., Hebert E., Parker J. et al. // Preprints of Symposia–Amer. Chem. Soc. Division of Fuel Chemistry. 2008. V. 53. № 1. P. 415.
4. Xue-Min Yan, Ping Mei, Jiaheng Lei et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2009. № 304. P. 52.
5. Kollins F.M., Lucy A.R., Sharp C. // J. Mol. Catal. 1997. № 117. P. 397.
6. Mei H., Mei B.W., Yen T.F. // Fuel. 2003. V. 83. P. 405.
7. Huang D., Wang Y.J., Cui Y.C. et al. // Microporus Mesoporus Mat. 2008. № 116. P. 378.

8. *De Filippis P., Scarsella M.* // *Energy & Fuels*. 2003. № 17. P. 1452.
9. *Lina Yang, Jian Li, Xingdong Yuan et al.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007. № 262. P. 114.
10. *Mohsen M. Mostafa, Mohamed El saied, Asmaa S. Morshedy* // *J. Environ. Manage.* 2019. V. 250. P. 1.
11. *Ismagilov Z., Yashnic S., Kerzhentsev M. et al.* // *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 2011. V. 53. № 3. P. 199.
12. *Rao T.V., Sain B., Kafola S. et al.* // *Energy & Fuels*. 2007. № 21. P. 3420.
13. *Murata S., Murata K., Kiden K. et al.* // *Ibid.* 2004. № 18. P. 118.
14. *Dumont V., Oliviero L., Mauge F. et al.* // *Catal. Today*. 2008. № 130. P. 195.
15. *Быховский М.Я., Вэнг Р., Сильченкова О.Н., Тюленин Ю.П., Корчак В.Н.* // *Технол. нефти и газа*. 2014. № 1. С. 48.
16. *Wenshuai Zhu, Chao Wang, Hongping Li et al.* // *Green Chem.* 2015. V. 17. P. 2464.
17. *Bäckström H.L.J., Riiner Ü.* // *Acta Chem. Scand.* 1966. V. 20. P. 630.
18. *Luňak St., Vepřek-Šiška J.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1981. V. 16. № 4. P. 305.

ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКАЯ ДИАГРАММА  
ОТВЕРЖДЕНИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩЕГО ЭПОКСИДНОГО  
СВЯЗУЮЩЕГО МАРКИ ЭХД–МД

© 2021 г. А. Н. Муранов<sup>1\*</sup>, И. А. Александров<sup>1</sup>, А. В. Капитанов<sup>2</sup>, С. Б. Егоров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт конструкторско-технологической информатики Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный технологический университет “СТАНКИН”, Москва, Россия

\*E-mail: muranovalecs@mail.ru

Поступила в редакцию 19.12.2019;

после доработки 24.07.2020;

принята в печать 20.08.2020

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии при различных скоростях нагрева проведено измерение теплового эффекта реакции отверждения эпоксидного хлорсодержащего связующего марки ЭХД–МД. На основе данных эксперимента модельно-независимым методом Фридмана идентифицированы кинетические параметры процесса отверждения. Впервые построена изоконверсионная термокинетическая диаграмма отверждения хлорсодержащего эпоксидного связующего и определена его температура стеклования в неотвержденном состоянии, что позволило оценить зависимость последней от степени отверждения.

*Ключевые слова:* эпоксидные олигомеры, степень отверждения, температура стеклования, формальная кинетика, термокинетическая диаграмма, дифференциальная сканирующая калориметрия.

DOI: 10.31857/S0207401X21010106

## ВВЕДЕНИЕ

Производство изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ) с реактопластичной матрицей сопряжено с рядом нежелательных особенностей экзотермичности процесса отверждения связующего, таких как появление градиента температуры и градиента скорости отверждения, приводящих к неоднородности структуры и свойств конечного материала, а также к появлению распределенных остаточных напряжений. Основной способ борьбы с перечисленными несовершенствами – оптимизация температурно-временных режимов отверждения с учетом геометрических особенностей изделия и эволюции свойств формируемого материала.

Наиболее остро проблема выбора рациональных режимов отверждения ПКМ стоит перед разработчиками изделий ответственного назначения. Благодаря теплостойкости и механическим характеристикам во многих авиационно-космических изделиях используют ПКМ на основе эпоксидных хлорсодержащих смол, включая смолу марки ЭХД–МД [1–5]. При использовании галогенсодержащих эпоксидных матриц статический предел прочности при растяжении однонаправленных ПКМ в зависимости от типа и количества армирующего составляет 1300–2800 МПа, а модуль упругости

при растяжении в направлении армирования – 105–120 ГПа [5–7]. Ограничивающая работоспособность изделия температура стеклования ПКМ на основе хлорсодержащих эпоксидных смол в зависимости от термообработки может достигать максимального значения в 235 °С [8]. Возможной альтернативой применению ПКМ на основе хлорсодержащих эпоксидных смол в наукоемких отраслях, по-видимому, может стать использование новых полиимидных и цианат-эфирных связующих [9–12].

Выбор технологических режимов производства качественных изделий с заданным комплексом свойств связан с исследованием характеристик используемых материалов [13, 14]. Влияние разбавителей и модификаторов на реологические свойства и усадку ЭХД–МД исследовано в работах [8, 15–17]; методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в работах [18, 19] определены диапазон температур и теплота отверждения ЭХД–МД. В работе [20] помимо исследования теплофизических характеристик связующего марки ЭХД–МД и ПКМ на его основе было также проведено исследование кинетики отверждения. На основе экспериментальных данных, полученных в диапазоне скоростей нагрева 2.5–10 К/мин, рассчитаны эффективные значения параметров кинетической модели отвержде-

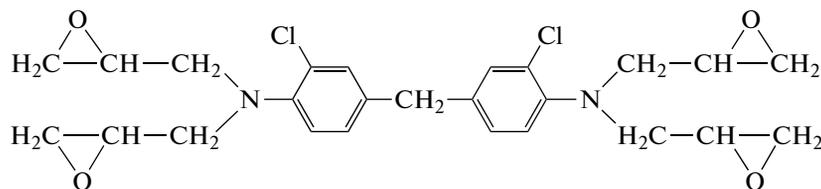


Рис. 1. Структурная формула эпоксидной смолы марки ЭХД [16].

ния Праута–Томкинса (Prout–Tompkins). Тем не менее обобщенных средств для прогнозирования значения температуры стеклования и степени отверждения хлорсодержащего эпоксидного связующего при различных изотермических условиях отверждения до настоящего времени не предложено. Наиболее полно и наглядно информация о кинетике процесса отверждения может быть представлена в виде термокинетических диаграмм “температура – время – превращение” (ТВП). Следует при этом заметить, что использование диаграмм ТВП для описания кинетики отверждения термореактивных материалов было предложено более 35 лет назад [21], однако их практическое использование начато лишь относительно недавно [22–24], что, по-видимому, связано с развитием и доступностью специализированного программного обеспечения (ПО) для автоматизированной обработки экспериментальных данных. Целью данной работы было определение кинетических зависимостей, позволяющих прогнозировать величину температуры стеклования и степень отверждения хлорсодержащего эпоксидного связующего марки ЭХД–МД для различных изотермических условий отверждения.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объект исследования – связующее марки ЭХД–МД представляет собой композицию, полученную в результате совмещения эпоксидной смолы марки ЭХД (100 мас.ч.) с активным алифатическим разбавителем марки ДЭГ-1 (9.5 мас.ч.) и полифункциональным модификатором марки СО-3 (0.5 мас.ч.), отверждаемую изометилтетрагидрофталевым ангидридом (изо-МТГФА) в количестве 86 мас.ч. [19, 20].

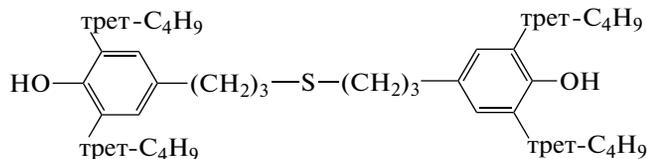


Рис. 2. Структурная формула модификатора марки СО-3 [26].

Специальная эпоксидная смола марки ЭХД (ТУ 2225-607-11131395) является одновременно и азот-, и галогенсодержащей (рис. 1), представляя собой полиглицидиловое производное ароматического амина-3,3'-дихлор-4,4'-диамино-дифенилметана, содержащее 27–30% эпоксидных групп, 14–15% хлора и 5–6% азота [25]. Так как смола ЭХД имеет довольно высокую динамическую вязкость [15–17], то в технологических процессах она используется с разбавителями. Для связующего марки ЭХД–МД применяется активный разбавитель ДЭГ-1 (ТУ 2225-027-00203306) – диглицидиловый эфир диэтиленгликоля с формулой  $C_{10}H_{18}O_5$ .

Использование в качестве отвердителя изо-МТГФА также способствует эффективному снижению вязкости связующего марки ЭХД–МД. Он имеет формулу  $C_9H_{10}O_3$  и при раскрытии ангидридного цикла образует карбоксильные группы, способствуя формированию трехмерной пространственной структуры эпоксидного полимера [15]. Характеристики отвержденных с использованием изо-МТГФА составов лучше, чем у составов, отвержденных аминными отвердителями. По сравнению с фталевым и малеиновым ангидридами изо-МТГФА менее летуч и токсичен, обеспечивая лучшую воспроизводимость технологических процессов.

Разработанный в Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН модификатор-стабилизатор марки СО-3 – бис-[3-3,5-ди-трет-бутил-4-оксифенил]пропил]сульфид является полифункциональной добавкой, способствующей повышению прочности отвержденного связующего ЭХД–МД [26]. Серосодержащий антиоксидант СО-3 имеет (рис. 2) два реакционных центра (ОН-группы), обрывающих цепи окисления посредством дезактивации пероксидных радикалов; наличие атома серы способствует безрадикальному разложению продуктов окислительной деструкции – гидропероксидов.

Экспериментальное исследование тепловых эффектов процесса отверждения связующего марки ЭХД–МД было проведено методом ДСК. Измерение теплового потока проводили на приборе Netzsch DSC 204F1 при скорости продувки измерительной ячейки 50 мл/мин аргоном. Образцы связующего отверждали при четырех различных темпах нагрева: 0,5, 1, 3 и 5 К/мин; во всех

измерениях масса навески связующего лежала в диапазоне  $(11.6 \pm 1.3)$  мг. Интенсивность тепловыделения при отверждении связующего зависит от скорости нагрева и описывается приведенным ниже выражением, что позволяет на основе измеренных с различным темпом нагрева calorиметрических кривых изучать кинетику отверждения [27, 28]:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{1}{H_T} \frac{dH}{d\tau}, \quad (1)$$

где  $\alpha$  – степень отверждения (превращения),  $\tau$  – время,  $H_T$  – полная энтальпия реакции отверждения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Обработку экспериментальных данных и расчет кинетики отверждения связующего проводили при помощи ПО Netzsch Kinetics Neo, принципы использования которого описаны в работах [28–30]. Скорректированные с учетом базовой линии calorиметрические кривые отверждения связующего марки ЭХД–МД показаны на рис. 3. В качестве базовой линии была использована тангенциальная кривая, компенсирующая температурную разницу в величине удельной теплоемкости продуктов реакции и исходных веществ.

Апробация различных заложенных в ПО Netzsch Kinetics Neo моделей показала, что наилучшее приближение расчетных и экспериментальных результатов достигается при описании кинетики отверждения по методу Фридмана (Friedman). Для описания кинетики процесса отверждения в модельно-независимом методе Фридмана используется следующая математическая формализация:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = A_\alpha(\alpha) f(\alpha) \exp\left(-\frac{E_\alpha(\alpha)}{RT}\right), \quad (2)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $E_\alpha$  – энергия активации процесса отверждения,  $A_\alpha$  – коэффициент пропорциональности,  $f(\alpha)$  – некоторая кинетическая функция, вид которой не уточняется, так как предположений о механизме и стадийности процесса не выдвигается, а все расчеты проводятся изоконверсионно. Преимуществом изоконверсионных методов анализа является то, что результат расчета не зависит от гипотез о виде кинетического уравнения, но недостатком при этом является невозможность однозначно определить тип и количество элементарных стадий реакции [31–33].

Идентифицированные по методу Фридмана значения энергии активации  $E_\alpha$  и коэффициента  $A_\alpha$ , характеризующих, согласно выражению (2), процесс отверждения связующего марки ЭХД–МД, в зависимости от степени конверсии  $\alpha$ , показаны

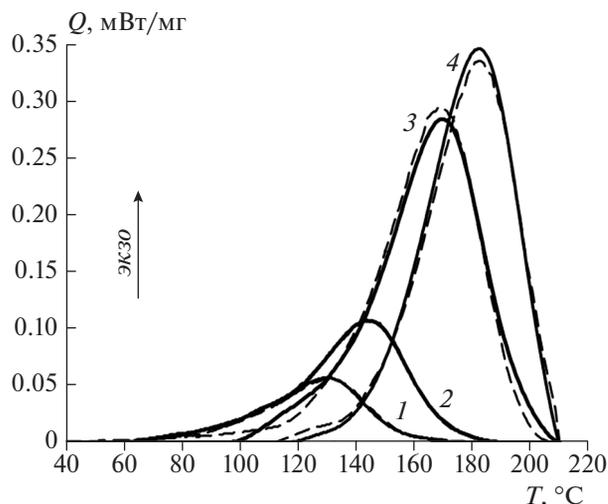


Рис. 3. Calorиметрические кривые отверждения связующего марки ЭХД–МД при скоростях нагрева 0.5 (1), 1 (2), 3 (3) и 5 К/мин (4). Сплошные линии – эксперимент, штриховые – расчет.

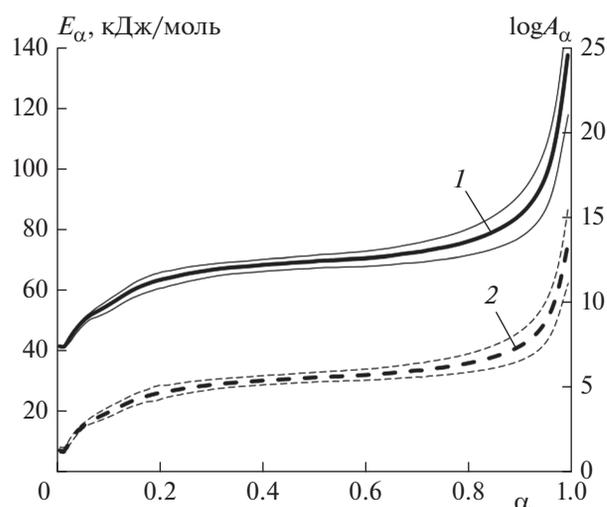
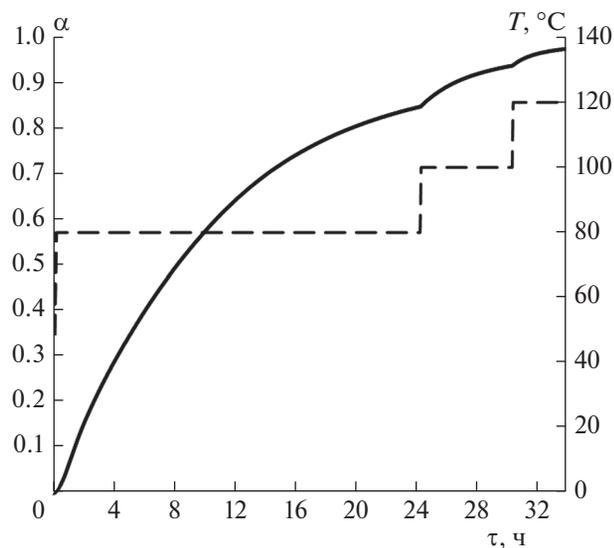


Рис. 4. Изменение энергии активации  $E_\alpha$  (1) и предэкспоненциального фактора  $A_\alpha$  (2) в процессе отверждения связующего марки ЭХД–МД. Тонкими линиями показаны границы доверительного интервала значений.

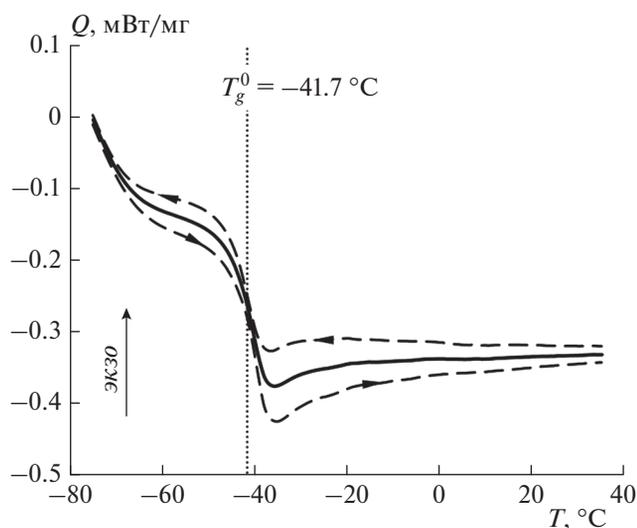
на рис. 4. Полученные по методу Фридмана значения  $E_\alpha$  и  $A_\alpha$  описывают экспериментальные данные с коэффициентом детерминации  $R^2 = 0.993$  и хорошо согласуются с эффективными значениями  $E_\alpha$  и  $A_\alpha$ , полученными в работе [20] при иных скоростях нагрева для модели Праута–Томкинса. Сравнение расчетных calorиметрических кривых с данными эксперимента представлено на рис. 3.

Анализ представленных на рис. 4 данных позволяет выделить как минимум три доминирующие стадии процесса отверждения, связанные с

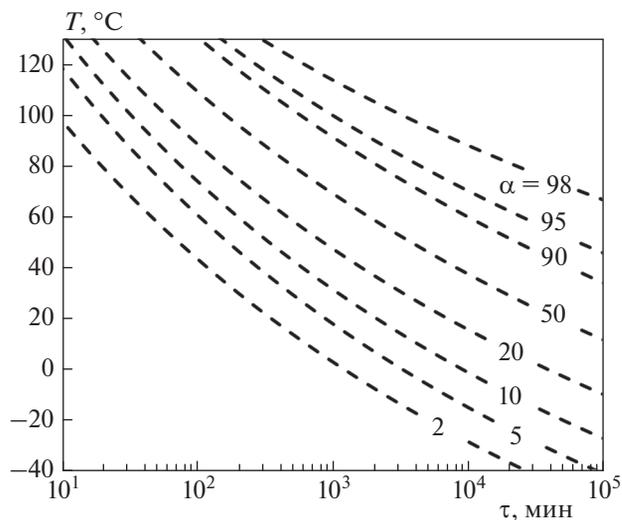


**Рис. 5.** Степень отверждения связующего марки ЭХД–МД  $\alpha(T, \tau)$  – сплошная линия при рекомендуемом температурно-временном режиме отверждения;  $T(\tau)$  – штриховая линия.

изменением значения энергии активации  $E_\alpha(\alpha)$ . Начальная стадия процесса отверждения ЭХД–МД характеризуется наименьшим значением энергии активации, равным 40–60 кДж/моль. Эта стадия соответствует появлению первичных центров отверждения, которые затем объединяются в разветвленную сеть отвержденного эпоксидного полимера. На следующей стадии для активации отверждения большей части реакционноспособного материала



**Рис. 7.** Оценка температуры стеклования  $T_g^0$  неотвержденного ( $\alpha \approx 0$ ) связующего ЭХД–МД методом ДСК. На петле гистерезиса удельного теплового потока  $Q$  стрелками показаны направления охлаждения и нагрева.



**Рис. 6.** Изотермическая диаграмма температура–время–превращение связующего марки ЭХД–МД, штриховыми линиями показаны изоконверсионные кривые отверждения.

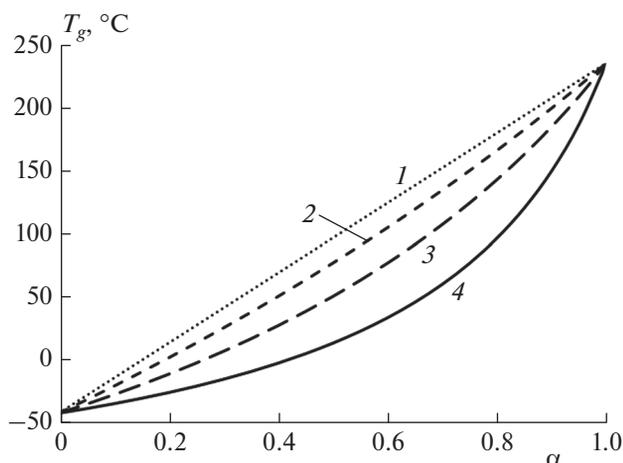
необходима энергия в 60–70 кДж/моль. После достижения 80%-ной конверсии для отверждения оставшихся непрореагировавших компонентов требуется значительно большая энергия (до 140 кДж/моль), что объясняется уменьшением диффузионной подвижности молекул [34] вследствие увеличения плотности отвержденной сетки полимера.

Полученные результаты позволили вычислить степень отверждения  $\alpha(T, \tau)$ , связующего марки ЭХД–МД при рекомендуемом в работе [8] температурно-временном режиме  $T(\tau)$ : 80°C – 24 ч, 100°C – 6 ч, 120°C – 4 ч. Результаты расчета графически представлены на рис. 5. Для прогнозирования степени отверждения связующего марки ЭХД–МД при иных изотермических условиях отверждения впервые была построена термокинетическая ТВП-диаграмма (рис. 6), на которой представлены изоконверсионные кривые отверждения.

Зависимость температуры стеклования связующего марки ЭХД–МД от степени отверждения,  $T_g(\alpha)$ , была описана уравнением Ди Бенедетто (Di Benedetto) [35, 36]:

$$T_g(\alpha) = \frac{S(T_g^\infty - T_g^0)\alpha}{1 - (1 - S)\alpha} + T_g^0, \quad (3)$$

где  $T_g^\infty$  – температура стеклования связующего при  $\alpha = 1$ ,  $T_g^0$  – температура стеклования связующего при  $\alpha = 0$ ,  $S$  – лежащий в диапазоне от 0 до 1 параметр, характеризующий структуру материала.



**Рис. 8.** Зависимость температуры стеклования  $T_g$  связующего марки ЭХД–МД от степени отверждения  $\alpha$  при разных значениях структурного параметра  $S$ : 1 – 1, 2 – 0.75, 3 – 0.5, 4 – 0.25.

Оценка температуры стеклования неотвержденного связующего,  $T_g^0$ , была проведена методом ДСК, для чего после совмещения компонентов связующего образец охлаждали, а затем нагревали со скоростью изменения температуры 10 К/мин. Полученные калориметрические кривые представлены на рис. 7. Для расчета зависимости (3) использовали значение максимальной температуры стеклования полностью отвержденного связующего марки ЭХД–МД  $T_g^\infty = 235^\circ\text{C}$ , указанное в работе [8]. Результаты расчета при варьировании параметра  $S$  с шагом 0.25 показаны на рис. 8. Использование зависимости температуры стеклования от степени отверждения,  $T_g(\alpha)$ , совместно с термокинетической диаграммой (рис. 6) позволяет прогнозировать величину температуры стеклования связующего марки ЭХД–МД для различных условий изотермического отверждения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ДСК при различных скоростях нагрева проведено измерение теплового эффекта реакции отверждения эпоксидного хлорсодержащего связующего марки ЭХД–МД. По калориметрическим данным с использованием модельно-независимого метода Фридмана идентифицированы значения энергии активации  $E_\alpha$  и коэффициента пропорциональности  $A_\alpha$ , характеризующих процесс отверждения в зависимости от степени конверсии  $\alpha$ . Впервые рассчитаны изоконверсионные кривые отверждения хлорсодержащего связующего марки ЭХД–МД и построена термокинетическая диаграмма, позволяющая прогнозировать степень его отверждения при различных изотермических

условиях. Методом ДСК проведена оценка температуры стеклования неотвержденного связующего и на основе уравнения Ди Бенедетто рассчитана зависимость температуры стеклования галогенсодержащего связующего марки ЭХД–МД от степени отверждения  $T_g(\alpha)$ . Полученные в работе результаты могут быть полезны при оптимизации технологических процессов изготовления изделий из ПКМ на основе ЭХД–МД.

Отдельные результаты настоящей работы получены в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 05.607.21.0321 по теме: “Разработка конструкторско-технологических решений модульных быстровозводимых опор линий электропередач с интегрированными системами непрерывного цифрового мониторинга состояния и термостабилизации грунта для обеспечения нужд регионов Арктики и Крайнего Севера” с Министерством науки и высшего образования РФ. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI60719X0321.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Молочев В.П. // Механика композиц. матер. и конструкций. 2010. Т. 16. № 4. С. 587.
2. Шатров А.К., Михнев М.М., Баранов М.В. // Технол. машиностроения. 2015. № 4. С. 5.
3. Бабичев А.А. // Научные труды (Вестн. МАТИ). 2009. № 16. С. 41.
4. Shul's G.S., Zhukova Z.N., Mashinskaya G.P. // Proc. 1st Moscow Intern. Conf. on Composites. L.–N.Y.: Elsevier Appl. Sci., 1991. P. 704; [https://doi.org/10.1007/978-94-011-3676-1\\_128](https://doi.org/10.1007/978-94-011-3676-1_128)
5. Antipov Y.V., Kul'kov A.A., Pimenov N.V. // Polym. Sci. Ser. C. 2016. V. 58. № 1. P. 26; <https://doi.org/10.1134/S181123821601001X>
6. Smerdov A.A. // Mech. Composite Mater. 2018. V. 54. № 3. P. 269; <https://doi.org/10.1007/s11029-018-9738-4>
7. Смердов А.А., Буянов И.А., Чуднов И.В. // Изв. вузов. Машиностроение. 2012. № 8. С. 70.
8. Пахомов К.С., Анексимов Н.В., Трофимов А.Н., Си-монов-Емельянов И.Д. // Тонкие хим. технологии. 2014. Т. 9. № 1. С. 68.
9. Курносое А.О., Раскутин А.Е., Мухаметов Р.Р., Мельников Д.А. // Вопр. материаловедения. 2016. № 4. С. 50; <https://doi.org/10.22349/1994-6716-2016-88-4-50-62>
10. Yudin V.E., Svetlichnyi V.M. // Polym. Sci. Ser. C. 2016. V. 58. № 1. P. 16; <https://doi.org/10.1134/S1811238216010124>
11. Аристов В.Ф., Халиманович В.И., Миронович В.В. и др. // Сибирский журн. науки и технологий. 2013. № 2(48). С. 159.
12. Gurov D.A., Rabenok E.V., Novikov G.F. // Russian chemical bulletin. 2018. V. 67. № 6. P. 1045; <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2178-4>

13. Корнеева Н.В., Кудинов В.В., Крылов И.К., Мамоннов В.И. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 9. С. 67; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19090036>
14. Куперман А.М., Горбаткина Ю.А., Турусов Р.А. // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 8. С. 50.
15. Pakhotov K.S., Zarubina A.Yu., Antipov Yu.V., Simonov-Emel'yanov I.D. // Intern. Polym. Sci. Technol. 2013. V. 40. № 9. P. 33; <https://doi.org/10.1177/0307174x1304000907>
16. Зарубина А.Ю., Пахомов К.С., Антипов Ю.В., Симонов-Емельянов И.Д. // Тонкие хим. технологии. 2012. Т. 7. № 4. С. 96.
17. Pakhotov K.S., Antipov Y.V., Simonov-Emel'yanov I.D. // Intern. Polym. Sci. Technol. 2017. V. 44. № 1. P. 27; <https://doi.org/10.1177/0307174x1704400105>
18. Малков Г.В., Бакешко А.В. // Сб. тр. XII Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры – 2017". Черногловка: ИПХФ РАН, 2017. С. 153.
19. Хасбиуллин Р.Р., Матвеев В.В., Будылин Н.Ю. и др. // Сб. статей XXV Всерос. конф. и 16-й школы молод. ученых "Структура и динамика молекулярных систем". М.: ИФХЭ РАН, 2018. С. 97.
20. Кепман А.В., Макаренко И.В., Страхов В.Л. // Композиты и наноструктуры. 2016. Т. 8. № 4. С. 251.
21. Enns J.B., Gillham J.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. № 8. P. 2567.
22. Urbaniak M., Grudzinski K. // Polimery. 2007. V. 52. № 2. P. 117; <https://doi.org/10.14314/polimery.2007.117>
23. Ruiz E., Billotte C. // Polym. Compos. 2009. V. 30. № 10. P. 1450; <https://doi.org/10.1002/pc.20710>
24. Khaskov M.A. // Polym. Sci. Ser. B. 2017. V. 59. № 1. P. 51; <https://doi.org/10.1134/S1560090417010080>
25. Кульков А.А. и др. Машиностроение. Энциклопедия: в 40 томах. Т. II-4. М.: Машиностроение, 2005. С. 464.
26. Стабилизатор СО-3. Сайт ФГБУН "Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН"; [http://web.nioch.nsc.ru/nioch/templates/purity\\_iii/files/researches/pdf/19\\_1\\_co\\_3.pdf](http://web.nioch.nsc.ru/nioch/templates/purity_iii/files/researches/pdf/19_1_co_3.pdf).
27. Khabenko A.V., Ivanova S.M., Lisachenko N.G. // Polym. Sci. Ser. D. 2018. V. 11. № 3. P. 344; <https://doi.org/10.1134/S1995421218030061>
28. Alexandrov I.A., Kapitanov A.V., Muranov A.N. et al. // J. Appl. Eng. Sci. 2019. V. 18. № 2. P. 1168; <https://doi.org/10.35940/ijtee.b7662.129219>
29. Varinov D.Y., Marakhovsky P.S., Kutsevich K.E., Chutskova Y.Y. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2017. V. 8. № 5. P. 662; <https://doi.org/10.1134/S2075113317050057>
30. Чуцкова Е.Ю., Алексахин В.М., Баринов Д.Я., Дементьева Л.А. // Тр. ВИАМ. 2015. № 5. С. 10; <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-1-12-12>
31. Гиззатова Э.Р., Исмагилова А.С., Спивак С.И., Подвальный С.Л. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 12. С. 58; <https://doi.org/10.1134/S0207401X18110055>
32. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 10. С. 9; <https://doi.org/10.7868/S0207401X1610006X>
33. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 23; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19040046>
34. Берлин А.А., Прочухан К.Ю., Прочухан Д.Ю., Прочухан Ю.А. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 12; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19040034>
35. Pascault J.P., Williams R.J.J. // Polym. Bull. 1990. V. 24. № 1. P. 115; <https://doi.org/10.1007/bf00298330>
36. Gorovaya T.A., Korotkov V.N. // Polym. Sci. Ser. A. 1997. V. 39. № 12. P. 1350.

## КОНЦЕПЦИЯ ХАОТИЧЕСКОГО ИСКАЖЕНИЯ КОГЕРЕНТНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ТУРБУЛЕНТНОСТИ. 1. ВЛИЯНИЕ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ

© 2021 г. А. Ф. Киселёв<sup>1</sup>, И. В. Лебедь<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Центральный аэрогидродинамический институт им. проф. Н.Е. Жуковского, Жуковский, Россия

<sup>2</sup>Институт прикладной механики Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: lebed-ivl@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.02.2020;

после доработки 13.03.2020;

принята в печать 20.03.2020

Уравнения многомоментной гидродинамики привлечены для численного моделирования хаотического искажения регулярных режимов в задаче обтекания покоящейся твердой сферы. Исследуется влияние неупорядоченных возмущений, возникающих в среде за счет внешнего воздействия. После пересечения критического значения числа Рейнольдса стационарное решение уравнений многомоментной гидродинамики теряет устойчивость. Каждое отклонение от потерявшего устойчивость стационарного решения начинает вести себя во времени сугубо индивидуально. Перестает существовать некоторое среднее решение, пригодное для интерпретации всех изначально близких неустойчивых решений. Ансамбль Гиббса распадается. Потеря устойчивости сопровождается качественным изменением в поведении неупорядоченных возмущений. Независимость в их поведении исчезает. Законы сохранения вынуждают неупорядоченные возмущения подстраивать свое поведение во времени и в пространстве под поведение гидродинамических величин.

*Ключевые слова:* неустойчивость, неупорядоченные возмущения, турбулентность.

**DOI:** 10.31857/S0207401X21010052

### ВВЕДЕНИЕ

Полуэмпирический подход к расчету турбулентности базируется на предположении О. Рейнольдса о том, что турбулентное движение строго описывается уравнениями Навье–Стокса. В этом далеко не очевидном предположении заключается основная идея полуэмпирического подхода. Далее гидродинамические величины представляются в виде линейной комбинации некоторой осредненной и пульсационной составляющих. Дифференциальное уравнение сохранения импульса для осредненного движения названо усредненным по Рейнольдсу уравнением Навье–Стокса (RANS) [1]. Идеология осреднения движения получила свое дальнейшее развитие в рамках современного метода моделирования крупных вихрей (LES). В методе LES осреднение поля течения (фильтрация) проводится на некотором характерном масштабе, отождествляемом обычно с размером расчетной сетки. Таким образом, уравнения LES способны сохранить вихревые структуры крупного размера (когерентные структуры [2]), теряя мелкие детали течения. Для приведения уравнений RANS и LES к пригодному для интегрирования виду необходимо сформировать дополнительные эмпириче-

ские, а иногда и просто интуитивные модельные представления, позволяющие провести замыкание этих уравнений.

Относительная простота приближенных методов интегрирования уравнений RANS и LES позволила использовать их при попытке воспроизвести турбулентные процессы, происходящие в окружающей среде, на промышленных предприятиях и в экспериментальных установках. Зачастую оказывается, что результаты расчетов имеют значительные количественные и качественные расхождения с данными эксперимента. Несмотря на это, полуэмпирические уравнения RANS и LES по-прежнему широко используются для решения практических задач. Необходимым условием корректности приближенных полуэмпирических методов является совпадение результатов RANS- и LES-расчетов с результатами прямого численного интегрирования уравнений Навье–Стокса. Прямое численное интегрирование есть наиболее точный способ моделирования наблюдаемых явлений, простых и сложных.

Эксперимент [3] дает отчетливое представление о механизме перехода от устойчивого состояния среды к турбулентности при обтекании твер-

дой сферы. В соответствии с [3] после достижения некоторого критического значения числа Рейнольдса  $Re_2^*$  течение теряет свою устойчивость. При  $Re \geq Re_2^*$  в следе за сферой появляется дорожка вихревых петель. Периферия зоны закручивания периодически отрывается от ее ядра и устремляется вниз по потоку в форме вихревой петли. Увеличение  $Re$  сопровождается появлением первых элементов хаотичности как в зоне закручивания, так и на дорожке вихревых петель. По мере роста  $Re$  хаотические искажения увеличиваются, структура зоны закручивания и вихревой петли становится менее отчетливой. При высоких  $Re$  структура зоны закручивания и вихревой петли просматривается крайне слабо, ее все труднее отличить от хаотической структуры. Однако хаотические искажения не смогли полностью замаскировать вихревую дорожку. Таким образом, в соответствии с экспериментом [3] нарастание хаотичности происходит постепенно. Хаос накладывается на регулярную структуру зоны закручивания и вихревой дорожки.

Настоящая работа опирается на данные эксперимента [3]. Будем ориентироваться на то, что в соответствии с экспериментом зона закручивания и дорожка вихревых петель (периодическое вихревое испускание) являются регулярной составляющей турбулентного режима. Хаотические искажения, накладываясь на регулярную составляющую, постепенно скрывают ее. Однако хаотические искажения не в состоянии разрушить регулярную составляющую турбулентного режима.

Настоящая работа посвящена исследованию возникновения и развития турбулентности в задаче обтекания твердой сферы. Уравнения многомоментной гидродинамики привлечены для численного моделирования хаотического искажения регулярных режимов обтекания. В разд. 1 первой части исследования представлен первый регулярный режим, возникающий после потери устойчивости основным стационарным решением. В разд. 2 рассматриваются последствия перехода к неустойчивому режиму обтекания, сопровождающегося распадом ансамбля Гиббса. Уравнение сохранения импульса записывается с учетом вклада неупорядоченных возмущений скорости течения. Во второй части исследования выясняется причина роста неупорядоченных возмущений, приводящего к хаотическому искажению ламинарного течения в следе за сферой.

## 1. ПЕРВЫЙ НЕУСТОЙЧИВЫЙ РЕЖИМ ТЕЧЕНИЯ ЗА СФЕРОЙ

Предположение, именуемое гипотезой молекулярного хаоса, используется при выводе уравнения Больцмана. Уравнения классической гидродинамики следуют непосредственно из уравне-

ния Больцмана, поэтому они неизбежно несут в себе погрешность, допущенную при выводе классического кинетического уравнения. Физический смысл погрешности, вносимой гипотезой молекулярного хаоса в уравнения гидродинамики, раскрывается в работах [4, 5]. Шестимерное фазовое пространство одной частицы способно разместить только три низших из общего бесконечного числа инвариантов бинарного соударения частиц. Однако строгого “выхода в гидродинамику” из 6-мерного фазового пространства не существует. Этот выход закрыт, поскольку первое уравнение иерархии Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Итона (ББГКИ) незамкнуто. Гипотеза молекулярного хаоса Больцмана замыкает первое уравнение иерархии. Таким образом, именно гипотеза Больцмана создает возможность приближенного “выхода в гидродинамику” из фазового пространства одной частицы. Именно гипотеза Больцмана позволяет выстроить гидродинамику на трех низших главных гидродинамических величинах, скажем, плотности, скорости и температуре. Все остальные гидродинамические величины выражаются через эти три главные. Именно гипотеза Больцмана исключает объективно существующие высшие главные гидродинамические величины из участия в формировании уравнений гидродинамики [5, гл. 3].

12-Мерное фазовое пространство двух частиц способно разместить полный набор инвариантов бинарного столкновения. Однако “выход в гидродинамику” из 12-мерного пространства тоже закрыт, поскольку второе уравнение иерархии ББГКИ также незамкнуто. В работе [6] предложено разделить все частицы газа на пары. Две частицы названы парой в том случае, когда эти частицы либо движутся навстречу столкновению между собой, либо разлетаются после столкновения между собой. Далее предлагается пересчитывать пары, а не отдельные частицы. Идея деления частиц газа на пары приводит к замкнутой системе двух линейных кинетических уравнений для парных функций распределения [7].

Уравнения для парных функций распределения являются основой для вывода уравнений многомоментной гидродинамики [5, гл. 5]. В работе [8] последние выстроены на семи главных гидродинамических величинах. Именно эти семь величин задают измеряемые моменты. Это плотность, скорость, температура, отвечающая тепловому движению центров масс пар, и температура, отвечающая относительно движению частиц в паре; одна из составляющих тензора вязких напряжений пропорциональна тензору скоростей деформаций (закон Ньютона), а другая является главной гидродинамической величиной; одна из составляющих теплового потока пропорциональна градиенту температуры (закон Фурье), а две другие являются главными гидродинамическими

величинами. Проведенный анализ показывает, что уравнения многомomentной гидродинамики строго сводятся к уравнениям классической гидродинамики лишь в пределе слабого отклонения состояния среды от состояния термодинамического равновесия [9].

Парная функция распределения  $f_p(t, \mathbf{x}, \mathbf{G}, v)$  определена в работе [5, гл. 4]. В соответствии с основным свойством  $f_p(t, \mathbf{x}, \mathbf{G}, v)$  сохраняется во времени  $t$  вдоль траектории центра масс пары:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{G} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}\right) f_p(t, \mathbf{x}, \mathbf{G}, v) = 0. \quad (1.1)$$

В уравнении (1.1)  $\mathbf{x}$  есть точка пространства,  $\mathbf{G}$  – скорость центра масс частиц пары,  $v$  – модуль относительной скорости  $\mathbf{v}$  частиц в паре. Таким образом, столкновения частиц не оказывают влияния на парную функцию распределения  $f_p(t, \mathbf{x}, \mathbf{G}, v)$ . Функция  $f_p(t, \mathbf{x}, \mathbf{G}, v)$  формируется под влиянием начальных и граничных условий задачи. Все главные гидродинамические величины являются моментами функции  $f_p(t, \mathbf{x}, \mathbf{G}, v)$ . Все неглавные гидродинамические величины определены в терминах главных гидродинамических величин в работе [5, гл. 5]. Таким образом, решение уравнения (1.1) позволяет построить распределения всех гидродинамических величин.

Рассмотрим пространство, заполненное термодинамически равновесным газом. Предположим, что твердая сфера радиуса  $a$  движется в газе с постоянной скоростью  $\mathbf{U}_0$  вдоль оси  $Z_0$  неподвижной декартовой системы  $X_0Y_0Z_0$ . Перейдем от системы  $X_0Y_0Z_0$  к декартовой системе  $XYZ$  с осями, параллельными  $X_0Y_0Z_0$  и началом, совпадающим с центром движущейся сферы. В системе  $XYZ$  сфера покоится, скорость набегающего потока газа на бесконечном расстоянии от сферы равна  $\mathbf{U}_0$ . Эта скорость совпадает с положительным направлением оси  $Z$ , поток стационарен.

В соответствии с основным свойством (1.1) в стационарной задаче парная функция не меняется вдоль прямой линии, параллельной вектору  $\mathbf{G}$ . Функции  $F_{xy} = G_x y - G_y x$ ,  $F_{zx} = G_z x - G_x z$  и  $F_{zy} = G_z y - G_y z$  являются первыми интегралами уравнения (1.1) в стационарном случае. Функции  $F_{xy}$ ,  $F_{zy}$  и  $F_{zx}$  названы в работе [10] траекторными инвариантами. Эти функции сохраняются по величине вдоль прямой линии, параллельной  $\mathbf{G}$ . В настоящем исследовании рассмотрение ограничено течением газа вокруг сферы, которое инвариантно по отношению к повороту на произвольный угол вокруг оси  $Z$ . Образует комбинации функций  $F_{xy}$ ,  $F_{zy}$  и  $F_{zx}$ , инвариантные по отношению к этому повороту:

$$\begin{aligned} \Phi_z &= -(G_x F_{zx} + G_y F_{zy}), \\ \Phi_r &= (F_{xy}^2 + F_{zx}^2 + F_{zy}^2)^{1/2}. \end{aligned} \quad (1.2)$$

Здесь  $x$ ,  $y$  и  $z$  являются декартовыми координатами точки пространства  $\mathbf{x}$ ;  $x = r \sin \theta \cos \varphi$ ,  $y = r \sin \theta \sin \varphi$ ,  $z = r \cos \theta$ ;  $r$ ,  $\theta$  и  $\varphi$  – сферические координаты точки. Общий подход к решению уравнений многомomentной гидродинамики в терминах парных функций изложен в работах [10–12]. В соответствии с данными [10–12] в задаче с независимыми от времени граничными условиями парная функция  $f_p(t, \mathbf{x}, \mathbf{G}, v)$  ищется в виде ряда произведений траекторных инвариантов из уравнения (1.2):

$$\begin{aligned} f_p(t, \mathbf{x}, \mathbf{G}, v) &= 4\pi \left(\frac{M}{2\pi k T_0}\right)^{3/2} \left(\frac{\mu}{2\pi k T_0}\right)^{3/2} \times \\ &\times \exp\left(-\frac{M\mathbf{G}^2}{2k T_0} - \frac{\mu v^2}{2k T_0}\right) \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \sum_{m=0}^{+\infty} \sum_{n=0}^{+\infty} c_{klmn} \times \\ &\times \gamma^k(\mathbf{G}, v) \Phi_r^l \Phi_z^m F_{xy}^n. \end{aligned} \quad (1.3)$$

Пространственная зависимость функции  $f_p(t, \mathbf{x}, \mathbf{G}, v)$  в уравнении (1.3) контролируется траекторными инвариантами  $F_{xy}$ ,  $\Phi_r$  и  $\Phi_z$ , коэффициенты  $c_{klmn} = c_{klmn}(t)$  не зависят от  $\mathbf{x}$ . В (1.3) свойство  $\gamma^k(\mathbf{G}, v)$  является инвариантом бинарного столкновения частиц,  $T_0$  – температура невозмущенной среды,  $k$  – постоянная Больцмана,  $M = 2m$ ,  $\mu = m/2$ ,  $m$  – масса частицы. Функция  $f_p(t, \mathbf{x}, \mathbf{G}, v)$  из (1.3) используется для расчета распределений гидродинамических величин, главных и неглавных [5, гл. 5].

Подстановка рассчитанных по уравнению (1.3) распределений гидродинамических величин в уравнение многомomentной гидродинамики [5, гл. 5] приводит к замкнутой нелинейной системе дифференциальных уравнений  $n$ -порядка для безразмерных коэффициентов  $\hat{C}_i(t)$ :

$$\frac{\partial \hat{C}_i}{\partial t} = F_i(\hat{C}_1, \dots, \hat{C}_n), \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.4)$$

Соотношения связи безразмерных коэффициентов  $\hat{C}_i$  с коэффициентами  $c_{klmn}$  из уравнения (1.3) представлены в работе [12]. Пусть  $\hat{C}_i^{(\alpha)}(t)$  есть  $\alpha$ -решение системы (1.4); тогда  $\hat{C}_i^{(\alpha)}$  есть стационарная составляющая  $\alpha$ -решения, а составляющая  $\delta \hat{C}_i^{r(\alpha)}(t)$  появляется в результате потери устойчивости решения  $\hat{C}_i^{(\alpha)}$ . Нестационарное решение  $\delta \hat{C}_i^{r(\alpha)}(t)$  является гидродинамическим отклонением от стационарного решения  $\hat{C}_i^{(\alpha)}$  [10]:  $\hat{C}_i^{(\alpha)}(t) = \hat{C}_i^{(\alpha)} + \delta \hat{C}_i^{r(\alpha)}(t)$ ,  $i = 1, \dots, n$ .

Сохранение трех низших членов разложения (1.3), линейных по  $F_{xy}$ ,  $F_{zy}$  и  $F_{zx}$ , дало классическое решение Стокса, справедливое в пределе  $Re \ll 1$  [10]. Для увеличения  $Re$  помимо стоксовских членов в работе [10] сохранены следующие низшие члены разложения (1.3). Замкнутая нелинейная система из 20-ти дифференциальных уравнений для 20-ти коэффициентов  $\hat{C}_i$ ,  $i = 1, \dots, 20$ , обозначена как St2. Решение  $\hat{C}_i^{(0)}(t) = \hat{C}_i^{(0)} + \delta\hat{C}_i^{r(0)}(t)$ ,  $i = 1, \dots, 20$ , системы St2 позволяет рассчитать распределения всех главных гидродинамических величин. Коэффициенты  $\hat{C}_1^{(0)}$ ,  $\hat{C}_2^{(0)}$ ,  $\hat{C}_3^{(0)}$  и  $\hat{C}_4^{(0)}$  ответственны за распределение плотности числа частиц, коэффициенты  $\hat{C}_5^{(0)}$ ,  $\hat{C}_6^{(0)}$ ,  $\hat{C}_7^{(0)}$ ,  $\hat{C}_8^{(0)}$ ,  $\hat{C}_9^{(0)}$ ,  $\hat{C}_{18}^{(0)}$  и  $\hat{C}_{19}^{(0)}$  задают распределение давления и напряжений, коэффициенты  $\hat{C}_{10}^{(0)}$ ,  $\hat{C}_{11}^{(0)}$ ,  $\hat{C}_{12}^{(0)}$ ,  $\hat{C}_{13}^{(0)}$ ,  $\hat{C}_{15}^{(0)}$ ,  $\hat{C}_{16}^{(0)}$  и  $\hat{C}_{17}^{(0)}$  ответственны за распределения тепловых потоков, коэффициенты  $\hat{C}_{14}^{(0)}$  и  $\hat{C}_{20}^{(0)}$  задают распределение скорости течения. В частности, выражение для плотности потока числа частиц принимает вид

$$\begin{aligned} nU_r = n_0U_0 \left[ \cos\theta \left( 1 - \frac{3a}{2r} + \frac{1a^3}{2r^3} \right) + Ma^2\hat{C}_{14}^{(0)} \times \right. \\ \left. \times \frac{1}{15} (3\cos\theta - 5\cos^3\theta) \frac{a}{r} \left( 1 - \frac{a^2}{r^2} \right)^2 + \right. \\ \left. + Re\hat{C}_{20}^{(0)} (3 - 30\cos^2\theta + 35\cos^4\theta) \frac{a^2}{r^2} \left( 1 - \frac{a^2}{r^2} \right)^2 \right], \quad (1.5) \\ nU_\theta = n_0U_0 \left[ \sin\theta \left( -1 + \frac{3a}{4r} + \frac{1a^3}{4r^3} \right) + Ma^2\hat{C}_{14}^{(0)} \times \right. \\ \left. \times \frac{1}{60} \sin\theta (1 - 5\cos^2\theta) \frac{a}{r} \left( -1 - 2\frac{a^2}{r^2} + 3\frac{a^4}{r^4} \right) + \right. \\ \left. + Re\hat{C}_{20}^{(0)} \sin\theta (12\cos\theta - 28\cos^3\theta) \frac{a^4}{r^4} \left( 1 - \frac{a^2}{r^2} \right)^2 \right]. \end{aligned}$$

В уравнении (1.5)  $n_0$  – плотность невозмущенной среды,  $Re = mn_0U_02a/\eta$ ,  $Ma^2 = mU_0^2/kT_0$ ,  $\eta$  – коэффициент динамической вязкости. В случае  $Ma^2 \ll 1$  пропорциональная  $\hat{C}_{20}^{(0)}$  составляющая наряду со стоксовской составляющей вносит доминирующий вклад в распределение скорости. В соответствии со стационарным решением  $\hat{C}_i^{(0)}$ ,  $i = 1, \dots, 20$ , осесимметричная зона закручивания образуется в следе за сферой при  $Re \sim 20$  [10]. Эта зона закручивания обладает формой осесимметричного тороидального кольца. По мере роста  $Re$  зона закручивания увеличивается в размерах, сохраняя свою форму (рис. 1).

Численное интегрирование системы St2 показало, что стационарное решение  $\hat{C}_i^{(0)}$ ,  $i = 1, \dots, 20$ , остается устойчивым вплоть до некоторого критического значения  $Re_0^* = 129.1$  [10]. Это означает, что при  $Re < Re_0^*$  малые отклонения  $\delta\hat{C}_i^{r(0)}(t)$  от решения  $\hat{C}_i^{(0)}$  затухают. После достижения  $Re_0^*$  стационарное решение  $\hat{C}_i^{(0)}$  теряет устойчивость. А именно, при  $Re > Re_0^*$  затухание малых отклонений  $\delta\hat{C}_i^{r(0)}(t)$  прекращается. Начиная с момента  $t = 0$  малые отклонения  $\delta\hat{C}_i^{r(0)}(t)$  от решения  $\hat{C}_i^{(0)}$  начинают экспоненциально нарастать. Гидродинамическое отклонение  $\delta\hat{C}_i^{r(0)}(t)$  осесимметрично. Нарастание гидродинамического отклонения  $\delta\hat{C}_i^{r(0)}(t)$  происходит вплоть до момента времени  $t = t_* > 0$ . В момент времени  $t_*$  решение  $\delta\hat{C}_i^{r(0)}(t)$  обрывается. Причина обрыва решения  $\hat{C}_i^{(0)}(t) = \hat{C}_i^{(0)} + \delta\hat{C}_i^{r(0)}(t)$  проанализирована в [10].

Оказывается, что в окрестности точки обрыва существует решение  $\hat{C}_i^{*(0)}(t^*) = \hat{C}_i^{(0)} + \delta\hat{C}_i^{*r(0)}(t^*)$ ,  $i = 1, \dots, 20$ , системы так называемых обратных уравнений многомоментной гидродинамики [5, гл. 7]. Замкнутая нелинейная система из 20-ти дифференциальных уравнений для 20-ти коэффициентов  $\hat{C}_i^*(t^*)$  обозначена как St\*2 [10]. Система St\*2 идентична системе St2, время  $t^*$  отсчитывается в прогрессирующем направлении вдоль временной оси, направленной из будущего в прошлое. Соотношение связи времен на разных осях времени имеет вид  $t^* = t$  [5, гл. 7].

В соответствии с законом больших чисел появление в системе больших спонтанных флуктуаций является чрезвычайно редким событием. Закон больших чисел нарушается в окрестностях сингулярностей (бифуркаций, областей сосуществования нескольких решений и т.д.), и появление больших спонтанных флуктуаций в системе становится вполне вероятным [13]. В соответствии с [13] в момент времени  $t = t_*$  большая спонтанная флуктуация вызывает переход системы из точки обрыва решения  $\hat{C}_i^{(0)}(t = t_*)$  к решению  $\hat{C}_i^{*(0)}(t^* = t_*)$ . С момента  $t^* = t_*$  осесимметричное гидродинамическое отклонение  $\delta\hat{C}_i^{*r(0)}(t^*)$  решения  $\hat{C}_i^{(0)}$  начинает экспоненциально затухать в соответствии с системой уравнений St\*2. К моменту времени  $t^* = 2t_*$  решение  $\hat{C}_i^{*(0)}(t^*)$  достигает окрестности стационарного решения  $\hat{C}_i^{(0)}$ . В мо-

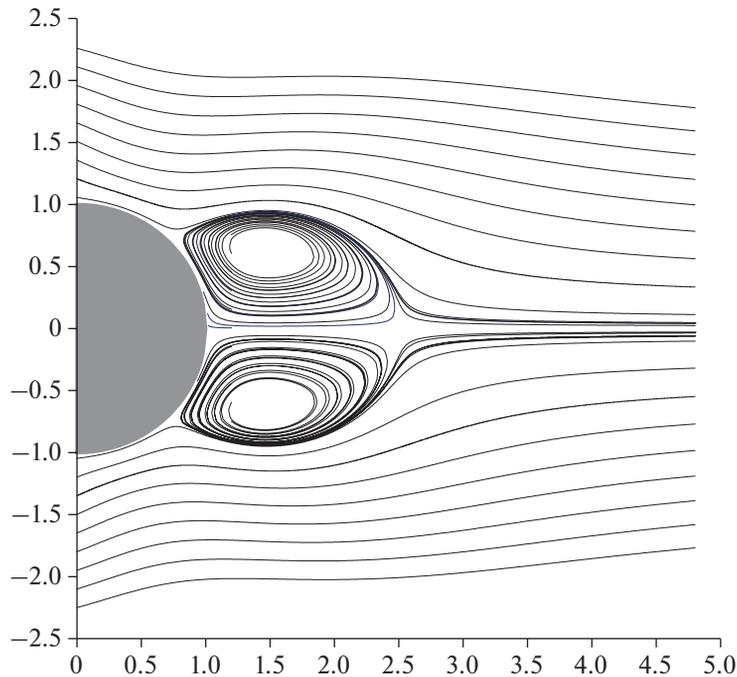


Рис. 1. Картина течения, представленная линиями тока: зона закручивания в следе за сферой;  $\text{Re} \hat{C}_{20}^{(0)} = 0.488$ .

мент времени  $t^* = 2t_*$  дальнейшая эволюция решения  $\hat{C}_i^{*(0)}(t^*)$  прекращается. То есть начиная с момента  $t^* = 2t_*$  система St\*2 становится непригодной для моделирования дальнейшей эволюции физической системы. Стационарное решение  $\hat{C}_i^{(0)}$  системы St2 неустойчиво. Поэтому малые осесимметричные отклонения  $\delta \hat{C}_i^{r(0)}(t)$  от решения  $\hat{C}_i^{(0)}$  начинают нарастать с момента времени  $t = 2t_*$ . Процесс периодически повторяется. Решение  $C_i^{(0)}(t)$  существует в диапазоне  $0 < t < t_*$ . Решение  $\hat{C}_i^{*(0)}(t^*)$  существует в диапазоне  $t_* < t^* < 2t_*$ . Решения  $\hat{C}_i^{(0)}(t)$  и  $\hat{C}_i^{*(0)}(t^*)$ ,  $i = 1, \dots, 20$ , обозначены в [12] как Sol<sub>0</sub>.

Поведение во времени гидродинамического отклонения  $\delta \hat{C}_i^{r(0)}(t)$  и  $\delta \hat{C}_i^{*r(0)}(t^*)$ ,  $i = 20$ , для  $\text{Re} = 180$  представлено на рис. 2 сплошной кривой. Результатом такого поведения являются осесимметричные пульсации периферии зоны закручивания в следе за сферой (см. рис. 1). Тыльная сторона зоны закручивания устойчиво привязана к поверхности сферы. Пульсирующая периферия зоны закручивания не проявляет ни малейших признаков отрыва от ядра зоны закручивания.

## 2. ПОСЛЕДСТВИЯ РАСПАДА АНСАМБЛЯ ГИББСА В СИСТЕМЕ, ПОТЕРЯВШЕЙ УСТОЙЧИВОСТЬ

Функции  $\hat{C}_{20}^{(0)}(t)$  и  $\hat{C}_{20}^{*(0)}(t^*)$ , представленные на рис. 2 сплошной кривой, соответствуют начальным отклонениям  $\delta \hat{C}_i^{r(0)}(t = 0) \sim 10^{-9} - 10^{-10}$ ,  $i = 1, \dots, 20$ . Штриховой кривой на рис. 2 представлены функции  $\hat{C}_{20}^{(0)}(t)$  и  $\hat{C}_{20}^{*(0)}(t^*)$ , рассчитанные при  $\delta \hat{C}_i^{r(0)}(t = 0) \sim 10^{-6} - 10^{-7}$ ,  $i = 1, \dots, 20$ . Таким образом, нелинейные системы St2 и St\*2 “разводят” первоначально близкие решения. Такая чувствительность к начальным условиям называется эффектом бабочки Лоренца [14].

Уравнения многомоментной гидродинамики, как и уравнения классической гидродинамики, описывают, вообще говоря, пространственно-временную эволюцию не какой-либо отдельной системы, а целого ансамбля систем (ансамбля Гиббса) [15]. Каждая отдельная система обладает всеми возможными значениями микроскопических параметров, совместимых с изначально заданными значениями макроскопических параметров. При этом макроскопические параметры системы задаются не точно, а в определенных пределах, соответствующих порядку возможных флуктуаций. Таким образом, каждый статистический коэффициент  $\hat{C}_i^{(0)}(t)$ ,  $i = 1, \dots, 20$ , представляется в виде линейной комбинации огромного

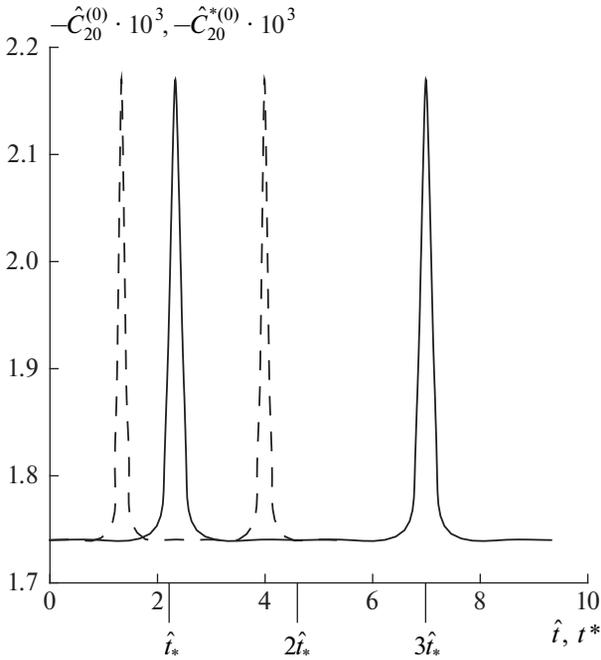


Рис. 2. Поведение во времени коэффициентов  $\hat{C}_{20}^{(0)}(t)$  и  $\hat{C}_{20}^{*(0)}(t^*)$ ;  $\text{Re} = 180$ ,  $t = (\text{Re } a/2U_0)\hat{t}$ .

числа  $L$  (в пределе бесконечно большого) динамических коэффициентов  $\hat{C}_{i(j)}^{D(0)}(t)$ ,  $j = 1, \dots, L$ ,  $L \gg 1$ . Каждый динамический коэффициент  $\hat{C}_{i(j)}^{D(0)}(t)$  рассчитывается в рамках классической механики. Флуктуация  $\delta\hat{C}_i^{(0)}(t)$  коэффициента  $\hat{C}_i^{(0)}(t)$  определяется в любой момент времени разностью динамического и статистического коэффициентов,

$$\delta\hat{C}_i^{(0)}(t) = \delta\hat{C}_{i(j)}^{D(0)}(t) = \hat{C}_{i(j)}^{D(0)}(t) - \hat{C}_i^{(0)}(t),$$

или, что эквивалентно, разностью двух произвольных динамических коэффициентов,

$$\delta\hat{C}_i^{(0)}(t) = \delta\hat{C}_{i(j,k)}^{D(0)}(t) = \hat{C}_{i(j)}^{D(0)}(t) - \hat{C}_{i(k)}^{D(0)}(t).$$

Рассмотрим диапазон параметров системы ( $\text{Re} < \text{Re}_0^*$ ), в котором уравнение (1.4) для статистических коэффициентов  $\hat{C}_i(t)$  имеет устойчивое решение:  $\hat{C}_i^{(0)}$ ,  $i = 1, \dots, 20$ . В этом диапазоне подавляющее большинство динамических траекторий  $\hat{C}_{i(j)}^{D(0)}(t)$ ,  $j = 1, \dots, L$ ,  $L \gg 1$ , находившихся в момент  $t = 0$  в непосредственной близости от решения

$\hat{C}_i^{(0)}$  ( $\delta\hat{C}_i^{(0)}(t = 0) = \hat{C}_{i(j)}^{D(0)}(t = 0) - \hat{C}_i^{(0)} \ll 1$ ), будет и далее сколь угодно долго находиться вблизи  $\hat{C}_i^{(0)}$  ( $\delta\hat{C}_i^{(0)}(t) \approx \delta\hat{C}_i^{(0)}(t = 0)$ ). Статистическое решение  $\hat{C}_i^{(0)}$  описывает подавляющее большинство динамических траекторий  $\hat{C}_{i(j)}^{D(0)}(t)$ ,  $j = 1, \dots, L$ , с точностью  $\delta\hat{C}_i^{(0)}(t = 0) \ll 1$ .

Совершенно иная ситуация имеет место в неустойчивой области ( $\text{Re} > \text{Re}_0^*$ ). В соответствии с рис. 2 изначально близкие траектории расходятся (сплошная и штриховая кривые). Отсюда непосредственно следует, что каждый динамический  $j$ -коэффициент  $\hat{C}_{i(j)}^{D(0)}(t)$  ведет себя сугубо индивидуально. Не существует единого для всего ансамбля коэффициента  $\hat{C}_i^{(0)}(t)$ ,  $i = 1, \dots, 20$ , который с флуктуационной точностью  $\delta\hat{C}_i^{(0)}(t = 0) \ll 1$  описал бы любой из совокупности динамических коэффициентов  $\hat{C}_{i(j)}^{D(0)}(t)$ ,  $j = 1, \dots, L$ ,  $L \gg 1$ . Ансамбль Гиббса распадается.

Распад ансамбля Гиббса в области неустойчивости означает следующее. Во-первых, любой статистический коэффициент  $\hat{C}_i^{(0)}(t)$ , являющийся средним по  $L$  динамическим коэффициентам, ведет себя сугубо индивидуально, подобно  $j$ -динамическому коэффициенту  $\hat{C}_{i(j)}^{D(0)}(t)$ . Разность двух произвольных динамических коэффициентов  $\hat{C}_{i(j)}^{D(0)}(t) - \hat{C}_{i(k)}^{D(0)}(t)$  дает оценку величины флуктуации коэффициента  $\hat{C}_i^{(0)}$ ,  $i = 1, \dots, 20$ . Следовательно, гидродинамическое отклонение  $\delta\hat{C}_i^{r(0)}(t) = \hat{C}_i^{(0)}(t) - \hat{C}_i^{(0)}$  есть не что иное, как флуктуация стационарного коэффициента  $\hat{C}_i^{(0)}$ . Эти флуктуации взаимосвязаны как во времени, так и в пространстве. Вот почему гидродинамические отклонения  $\delta\hat{C}_i^{r(0)}(t)$  названы регулярными флуктуациями стационарного решения  $\hat{C}_i^{(0)}$ ,  $\hat{C}_i^{(0)}(t) = \hat{C}_i^{(0)} + \delta\hat{C}_i^{r(0)}(t)$ ,  $i = 1, \dots, 20$  [10].

Во-вторых, классическое кинетическое уравнение, а также уравнения для парных функций распределения, используемые для описания ансамбля Гиббса в целом, строго говоря, не справедливы в области, где эти уравнения теряют устойчивость. Закон Ньютона для тензора вязких напряжений  $p_{ij}$  и закон Фурье для вектора теплового потока  $\mathbf{q}$  выведены непосредственно из уравнения Больцмана, справедливого для ансамбля систем в целом [16]. Выражения для диссипативных моментов, тензора вязких напряжений  $p_{ij}^v$  и вектора теплового потока  $\mathbf{q}^{Gv} - (1/3)\mathbf{q}^v$ , в терминах главных гидродинамических величин получе-

ны непосредственно из уравнений для парных функций распределения. Выражения для  $p_{ij}^v$  и  $\mathbf{q}^{Gv} - (1/3)\mathbf{q}^v$  также справедливы для ансамбля систем в целом. Таким образом, ни уравнения многомоментной гидродинамики, ни уравнения Навье–Стокса, вообще говоря, не пригодны для описания пространственно-временного поведения системы, потерявшей устойчивость. Основное свойство парных функций (1.1) также справедливо для ансамбля систем в целом. После потери устойчивости коэффициенты  $\hat{C}_i^{(0)}$  приобретают зависимость от времени. В результате парная функция распределения  $f_p(t, \mathbf{x}, \mathbf{G}, v)$  утрачивает постоянство на прямой линии, параллельной вектору  $\mathbf{G}$ . Невыполнение основного свойства (1.1) не позволяет провести разбиение уравнений сохранения импульса и энергии на отдельные составляющие [5, гл. 5].

Для решения задачи моделирования флуктуаций, строго говоря, необходимо перейти от статистического к динамическому уровню описания и использовать уравнения классической механики, описывающие динамику каждой частицы газа. Однако численное интегрирование уравнений классической механики для системы, состоящей из огромного числа частиц (в пределе бесконечно большого), является трудноосуществимой на практике задачей. Более того, этот путь представляется крайне нерациональным. Поэтому решение задачи моделирования флуктуаций следует искать на статистическом уровне, т.е. на основе уравнений многомоментной гидродинамики [5, гл. 5].

В задаче с не зависящими от времени граничными условиями будем строить регулярную составляющую парной функции распределения  $f_p(t, \mathbf{x}, \mathbf{G}, v)$  в виде ряда (1.3) как в устойчивом поле  $Re < Re_0^*$ , так и при потере устойчивости ( $Re \geq Re_0^*$ ). Ряд (1.3) задает пространственное распределение функции  $f_p(t, \mathbf{x}, \mathbf{G}, v)$ , зависимость от времени определяется коэффициентами  $\hat{C}_i(t)$ . Как в устойчивом ( $Re < Re_0^*$ ), так и в неустойчивом поле ( $Re \geq Re_0^*$ ) выразим регулярную составляющую неглавных гидродинамических величин  $p_{ij}^v$  и  $\mathbf{q}^{Gv} - (1/3)\mathbf{q}^v$  в терминах регулярной составляющей главных гидродинамических величин ([5, гл. 5]). Подстановка рассчитанных гидродинамических величин в уравнения многомоментной гидродинамики приводит к замкнутой нелинейной системе дифференциальных уравнений (1.4). После достижения критического значения числа Рейнольдса  $Re_0^*$  стационарное решение  $\hat{C}_i^{(0)}$ ,  $i = 1, \dots, 20$ , системы St2 теряет свою устойчивость. Разделение уравнений сохранения на отдельные

составляющие становится некорректным. Потерявшее устойчивость решение уже не может удовлетворить законам сохранения [10]. Причиной этого стала зависимость от времени, которую коэффициенты  $\hat{C}_i^{(0)}$  приобретают после потери устойчивости. Таким образом, учет лишь регулярной составляющей  $\delta\hat{C}_i^{r(0)}(t)$  нестационарного решения  $\hat{C}_i^{(0)}(t)$  не обеспечивает выполнение законов сохранения.

Решение этой проблемы может быть найдено за счет учета неупорядоченных возмущений, существующих в реальной физической системе. Неупорядоченное возмущение появляется в среде за счет внешнего воздействия, оно является случайным событием в каждой точке пространства  $\mathbf{x}$ . В работе [17] при моделировании индивидуальной системы каждая гидродинамическая величина в уравнениях сохранения дополнялась хаотической флуктуационной компонентой. Следуя представлениям из [17], проведем учет неупорядоченных возмущений. Будем искать флуктуацию  $\delta\hat{C}_{20,i}^{(0)}(t, \mathbf{x})$  статистического коэффициента  $\hat{C}_{20}^{(0)}$ , который доминирует в распределении скорости течения (1.5), в виде линейной комбинации независимых составляющих:

$$\delta\hat{C}_{20,i}^{(0)}(t, \mathbf{x}) = \delta\hat{C}_{20}^{r(0)}(t) + \delta\hat{C}_{20,i}^{d(0)}(t, \mathbf{x}). \quad (2.1)$$

В уравнении (2.1)  $\delta\hat{C}_{20}^{r(0)}(t)$  – регулярная флуктуация стационарного решения  $\hat{C}_{20}^{(0)}$  системы уравнений St2,  $\delta\hat{C}_{20,i}^{d(0)}(t, \mathbf{x})$  – неупорядоченное возмущение коэффициента  $\hat{C}_{20}^{(0)}$ , отвечающее  $i$ -компоненте скорости течения,  $i = r, \theta$ . Наряду с  $\delta\hat{C}_{20,i}^{d(0)}(t, \mathbf{x})$  зададим модуль неупорядоченного возмущения  $\delta\hat{C}_{20}^{d(0)}(t, \mathbf{x})$ , который отвечает модулю скорости течения. Флуктуация  $\delta\hat{C}_{20,i}^{(0)}(t, \mathbf{x})$  стационарного решения  $\hat{C}_{20}^{(0)}$  определяет коэффициент  $\hat{C}_{20,i}^{(0)}(t, \mathbf{x})$ :

$$\hat{C}_{20,i}^{(0)}(t, \mathbf{x}) = \hat{C}_{20}^{(0)} + \delta\hat{C}_{20,i}^{(0)}(t, \mathbf{x}). \quad (2.2)$$

Подставим выражение (2.2) для коэффициента  $\hat{C}_{20,i}^{(0)}(t, \mathbf{x})$  в доминирующий член распределения плотности потока частиц  $n\mathbf{U}$  (уравнение (1.5)). Полученное аналитическое распределение учитывает регулярные флуктуации и неупорядоченные возмущения:

$$\begin{aligned}
nU_r &= n_0U_0 \cos\theta \left(1 - \frac{3a}{2r} + \frac{1a^3}{2r^3}\right) + \\
&+ n_0Ma^2U_r(\hat{C}_{14}^{(0)}) + n_0U_0 \operatorname{Re} \hat{C}_{20}^{(0)} \times \\
&\times \left(3 - 30\cos^2\theta + 35\cos^4\theta\right) \frac{a^2}{r^2} \times \\
&\times \left(1 - \frac{a^2}{r^2}\right)^2 + n_0(\delta U_r^{(r)} + \delta U_r^{(d)}), \\
nU_\theta &= n_0U_0 \sin\theta \left(-1 + \frac{3a}{4r} + \frac{1a^3}{4r^3}\right) + \\
&+ n_0Ma^2U_\theta(\hat{C}_{14}^{(0)}) + n_0U_0 \operatorname{Re} \hat{C}_{20}^{(0)} \sin\theta \times \\
&\times \left(12\cos\theta - 28\cos^3\theta\right) \frac{a^4}{r^4} \left(1 - \frac{a^2}{r^2}\right) + \\
&+ n_0(\delta U_\theta^{(r)} + \delta U_\theta^{(d)}).
\end{aligned} \tag{2.3}$$

В уравнении (2.3)  $\mathbf{U}(\hat{C}_{14}^{(0)})$  – составляющая скорости течения, пропорциональная коэффициенту  $\hat{C}_{14}^{(0)}$ ,  $\delta\mathbf{U}^{(r)}$  – регулярная флуктуация составляющей скорости течения, пропорциональная стационарному решению  $\hat{C}_{20}^{(0)}$ :

$$\begin{aligned}
\delta U_r^{(r)} &= U_0\delta\hat{U}_r^{(r)} = U_0\delta\hat{U}^{r(0)} \left(3 - 30\cos^2\theta + \right. \\
&+ \left. 35\cos^4\theta\right) \frac{a^2}{r^2} \left(1 - \frac{a^2}{r^2}\right)^2, \quad \delta U_\theta^{(r)} = U_0\delta\hat{U}_\theta^{(r)} = \\
&= U_0\delta\hat{U}^{r(0)} \sin\theta \left(12\cos\theta - 28\cos^3\theta\right) \frac{a^4}{r^4} \left(1 - \frac{a^2}{r^2}\right),
\end{aligned} \tag{2.4}$$

где  $\delta\hat{U}^{r(0)} = \operatorname{Re} \delta\hat{C}_{20}^{r(0)}$ ;  $\delta\mathbf{U}^{(d)}$  – неупорядоченное возмущение составляющей скорости течения, пропорциональное стационарному решению  $\hat{C}_{20}^{(0)}$ :

$$\begin{aligned}
\delta U_r^{(d)} &= U_0\delta\hat{U}_r^{(d)} = U_0\delta\hat{U}_r^{d(0)} \left(3 - 30\cos^2\theta + \right. \\
&+ \left. 35\cos^4\theta\right) \frac{a^2}{r^2} \left(1 - \frac{a^2}{r^2}\right)^2, \quad \delta U_\theta^{(d)} = U_0\delta\hat{U}_\theta^{(d)} = \\
&= U_0\delta\hat{U}_\theta^{d(0)} \sin\theta \left(12\cos\theta - 28\cos^3\theta\right) \frac{a^4}{r^4} \left(1 - \frac{a^2}{r^2}\right).
\end{aligned} \tag{2.5}$$

Здесь  $\delta\hat{U}_i^{d(0)} = \operatorname{Re} \delta\hat{C}_{20,i}^{d(0)}$ , величина  $\delta\hat{U}^{d(0)} = \operatorname{Re} \delta\hat{C}_{20}^{d(0)}$  есть модуль неупорядоченного возмущения скорости течения. Коэффициенты  $\hat{C}_5^{(0)}$ ,  $\hat{C}_6^{(0)}$ ,  $\hat{C}_7^{(0)}$ ,  $\hat{C}_8^{(0)}$ ,  $\hat{C}_9^{(0)}$ ,  $\hat{C}_{18}^{(0)}$  и  $\hat{C}_{19}^{(0)}$  ответственны за распределение давления  $p^G$  и тензора напряжений  $p_{kl}^G$ , создаваемых в результате движения центров масс пар частиц [10]. По аналогии с уравнением (2.1) будем искать флуктуацию статистического коэффициента  $\hat{C}_i^{(0)}$ ,  $i = 5, \dots, 9, 18, 19$ , в виде

$$\begin{aligned}
\delta\hat{C}_i^{(0)}(t, \mathbf{x}) &= \delta\hat{C}_i^{r(0)}(t) + \delta\hat{C}_i^{d(0)}(t, \mathbf{x}), \\
\hat{C}_i^{(0)}(t, \mathbf{x}) &= \hat{C}_i^{(0)} + \delta\hat{C}_i^{(0)}(t, \mathbf{x}), \quad i = 5, 6, 7, 19, \\
\delta\hat{C}_{i,kl}^{(0)}(t, \mathbf{x}) &= \delta\hat{C}_{i,kl}^{r(0)}(t) + \delta\hat{C}_{i,kl}^{d(0)}(t, \mathbf{x}), \\
\hat{C}_{i,kl}^{(0)}(t, \mathbf{x}) &= \hat{C}_{i,kl}^{(0)} + \delta\hat{C}_{i,kl}^{(0)}(t, \mathbf{x}), \quad i = 5, \dots, 9, 18, 19.
\end{aligned} \tag{2.6}$$

В уравнении (2.6)  $\delta\hat{C}_i^{r(0)}(t)$  есть регулярная флуктуация коэффициента  $\hat{C}_i^{(0)}$ ,  $\delta\hat{C}_i^{d(0)}(t, \mathbf{x})$  и  $\delta\hat{C}_{i,kl}^{d(0)}(t, \mathbf{x})$  являются неупорядоченными возмущениями коэффициента  $\hat{C}_i^{(0)}$ . Коэффициенты  $\hat{C}_i^{(0)}(t, \mathbf{x})$  ответственны за давление  $p^G$ , а коэффициенты  $\hat{C}_{i,kl}^{(0)}(t, \mathbf{x})$  – за тензор напряжений  $p_{kl}^G$ :

$$\begin{aligned}
p^G &= n_0kT_0Ma^2 \sum_i \hat{C}_i^{(0)} f^{(i)}(r, \theta) + n_0kT_0 \times \\
&\times \left(\delta\hat{p}^{G(r)} + \delta\hat{p}^{G(d)}\right), \quad i = 5, 6, 7, 19, \\
p_{kl}^G &= n_0kT_0Ma^2 \sum_i \hat{C}_{i,kl}^{(0)} f_{kl}^{(i)}(r, \theta) + n_0kT_0 \times \\
&\times \left(\delta\hat{p}_{kl}^{G(r)} + \delta\hat{p}_{kl}^{G(d)}\right), \quad i = 5, \dots, 9, 18, 19.
\end{aligned} \tag{2.7}$$

В уравнении (2.7)  $\delta\hat{p}^{G(r)}$  и  $\delta\hat{p}^{G(d)}$  – соответственно регулярная флуктуация и неупорядоченное возмущение давления  $p^G$ :

$$\begin{aligned}
\delta\hat{p}^{G(r)} &= Ma^2 \sum_i \delta\hat{C}_i^{r(0)} f^{(i)}(r, \theta), \\
\delta\hat{p}^{G(d)} &= Ma^2 \sum_i \delta\hat{C}_i^{d(0)} f^{(i)}(r, \theta), \quad i = 5, 6, 7, 19;
\end{aligned} \tag{2.8}$$

$\delta\hat{p}_{kl}^{G(r)}$  и  $\delta\hat{p}_{kl}^{G(d)}$  – соответственно регулярные флуктуации и неупорядоченные возмущения тензора напряжений  $p_{kl}^G$ :

$$\begin{aligned}
\delta\hat{p}_{kl}^{G(r)} &= Ma^2 \sum_i \delta\hat{C}_i^{r(0)} f_{kl}^{(i)}(r, \theta), \\
\delta\hat{p}_{kl}^{G(d)} &= Ma^2 \sum_i \delta\hat{C}_{i,kl}^{d(0)} f_{kl}^{(i)}(r, \theta), \quad i = 5, \dots, 9, 18, 19.
\end{aligned} \tag{2.9}$$

Пространственную структуру безразмерных функций  $f^{(i)}(r, \theta)$  и  $f_{kl}^{(i)}(r, \theta)$  определяют произведения  $(a/r)^j \cos^m\theta \sin^n\theta$  с нечетными  $j$  и четными  $m+n$  или четными  $j$  и нечетными  $m+n$  (см. уравнения (4.6) и (4.7) в [12]).

Гидродинамические величины  $\mathbf{U}$ ,  $p^G$  и  $p_{kl}^G$  являются составляющими уравнения сохранения импульса [5, гл. 5]:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial nU_k}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( nU_k U_j + \frac{p^G \delta_{kl} + p_{kl}^G}{2m} + \right. \\
\left. + \frac{p^v \delta_{kl} + p_{kl}^v}{2m} \right) = 0.
\end{aligned} \tag{2.10}$$

В уравнении (2.10)  $p^v$  и  $p_{kl}^v$  – соответственно давление и тензор напряжений, создаваемых в результате относительного движения частиц в паре. Следуя представлениям [17], учтем неупорядоченные возмущения давления  $p^v$  в порядке величины  $n_0 k T_0 \text{Ma}^2$  (см. уравнение (4.5) из [12]):

$$p^v = -40n_0 k T_0 \text{Ma}^2 \hat{C}_{20}^{(0)} (3 \cos^2 \theta - 1) \frac{a^3}{r^3} + n_0 k T_0 (\delta \hat{p}^{v(r)} + \delta \hat{p}^{v(d)}). \quad (2.11)$$

В уравнении (2.11)  $\delta \hat{p}^{v(r)}$  и  $\delta \hat{p}^{v(d)}$  – соответственно регулярная флуктуация и неупорядоченное возмущение давления  $p^v$ . Выполнение уравнения сохранения импульса позволило выразить регулярные составляющие давления  $p^v$  в терминах коэффициентов  $\hat{C}_{20}^{(0)}$  и  $\hat{C}_{20}^{(0)}(t)$ . Однако разбиение уравнений сохранения импульса и энергии на отдельные составляющие становится некорректным после распада ансамбля Гиббса. Поэтому при построении неупорядоченного возмущения  $\delta p^{v(d)}$  используются безразмерные функции  $f^{(i)}(r, \theta)$  (уравнение (2.8)), которые определяют пространственную структуру давления  $p^v$  (см. уравнение (П.2) в [10]):

$$\delta p^{v(r)} = -40 \text{Ma}^2 \delta \hat{C}_{20}^{(0)} (3 \cos^2 \theta - 1) \frac{a^3}{r^3}, \quad (2.12)$$

$$\delta p^{v(d)} = \text{Ma}^2 \sum_i \delta \hat{C}_i^{d(0)} f^{(i)}(r, \theta), \quad i = 23, \dots, 26.$$

Неупорядоченное возмущение  $\delta \hat{C}_i^{d(0)}$ ,  $i = 23, \dots, 26$ , интерпретирующее давление  $p^v$  (уравнения (2.11) и (2.12)), вообще говоря, не связано с неупорядоченным возмущением  $\delta \hat{C}_{20}^{d(0)}(t, \mathbf{x})$  статистического коэффициента  $\hat{C}_{20}^{(0)}$ , интерпретирующего скорость течения  $\mathbf{U}$  (уравнение (2.1)).

Решение уравнений для парных функций распределения дает выражение для тензора напряжений  $p_{kl}^v$  ([5, гл. 5]),

$$p_{kl}^v = -\eta \left( \frac{\partial U_k}{\partial x_l} + \frac{\partial U_l}{\partial x_k} - \frac{2}{3} \delta_{kl} \frac{\partial U_n}{\partial x_n} \right) - \frac{2\eta}{3p^v} \left( \frac{\partial q_k^v}{\partial x_l} + \frac{\partial q_l^v}{\partial x_k} - \frac{2}{3} \delta_{kl} \frac{\partial q_n^v}{\partial x_n} \right). \quad (2.13)$$

В уравнении (2.13)  $\mathbf{q}^v$  – тепловой поток, создаваемый в результате относительного движения частиц в паре. Запишем (2.13) в сферических координатах  $r, \theta$ . Подставим распределение скорости течения  $\mathbf{U}$  из уравнения (1.2) в первый член уравнения (2.13). Составляющая скорости тече-

ния  $\mathbf{U}$ , пропорциональная  $\hat{C}_{20}$ , ответственна за порядок  $n_0 k T_0 \text{Ma}^2$  в уравнении (2.13) для  $p_{kl}^v$ . Второй член в правой части (2.13) не вносит вклада в рассматриваемый порядок. Следуя представлениям из работы [17], учтем неупорядоченные возмущения тензора напряжений  $p_{kl}^v$  в порядке величины  $n_0 k T_0 \text{Ma}^2$ :

$$p_{kl}^v = n_0 k T_0 \text{Ma}^2 \hat{C}_{20}^{(0)} A_{kl}^v + n_0 k T_0 (\delta \hat{p}_{kl}^{v(r)} + \delta \hat{p}_{kl}^{v(d)}). \quad (2.14)$$

В уравнении (2.14)  $\delta \hat{p}_{kl}^{v(r)}$  и  $\delta \hat{p}_{kl}^{v(d)}$  – соответственно регулярная флуктуация и неупорядоченное возмущение тензора напряжений, пространственная структура безразмерных функций  $A_{kl}^v$  определена в [10].

Однако представление диссипативных моментов в терминах главных гидродинамических величин становится некорректным после распада ансамбля Гиббса. В частности, уравнение (2.13) становится непригодным для интерпретации неупорядоченных возмущений. Будем строить неупорядоченные возмущения  $\delta p_{kl}^{v(d)}$  тензора напряжений  $p_{kl}^v$  (уравнение (2.14)) в терминах безразмерных функций  $f_{kl}^{(i)}(r, \theta)$ ,  $i = 5, \dots, 9, 18, 19$ , определяющих пространственную структуру тензора напряжений  $p_{kl}^G$  (см. уравнение (4.7) в [12]). В этом случае функции  $\delta \hat{p}_{kl}^{v(r)}$  и  $\delta \hat{p}_{kl}^{v(d)}$  принимают вид

$$\delta \hat{p}_{kl}^{v(r)} = \text{Ma}^2 \delta \hat{C}_{20}^{r(0)} A_{kl}^v,$$

$$\delta \hat{p}_{kl}^{v(d)} = \text{Ma}^2 \sum_i \delta \hat{C}_{i,kl}^{d(0)} f_{kl}^{(i)}(r, \theta), \quad i = 27, \dots, 33. \quad (2.15)$$

Неупорядоченные возмущения  $\delta \hat{C}_{i,kl}^{d(0)}$ ,  $i = 27, \dots, 33$ , являющиеся составляющими тензора напряжений  $p_{kl}^v$  (уравнение (2.14)), вообще говоря, не связаны с неупорядоченным возмущением  $\delta \hat{C}_{20}^{d(0)}(t, \mathbf{x})$  статистического коэффициента  $\hat{C}_{20}^{(0)}$ , интерпретирующего скорость течения  $\mathbf{U}$  (уравнение (2.1)).

Подставим выражение (2.3) для плотности потока частиц  $n\mathbf{U}$ , выражения (2.8) и (2.11) для давлений  $p^G$  и  $p^v$  и выражения (2.9) и (2.14) для тензоров напряжений  $p_{kl}^G$  и  $p_{kl}^v$  в уравнение сохранения импульса (2.10). Следуя общей идеологии решения уравнений многомоментной гидродинамики, приравняем к нулю выражения при каждом произведении  $(a/r)^j \cos^m \theta \sin^n \theta$  с четными  $j$  и четными  $m + n$  отдельно [10]. В результате получаем

$$\frac{\partial \delta C_{20}^{r(0)}(t)}{\partial t} + \frac{\partial \delta C_{20,i}^{d(0)}(t, \mathbf{x})}{\partial t} + \frac{1}{n_0 m a} F_{20}^{(j,m+n)}(t, \mathbf{x}) = 0; \quad (2.16)$$

здесь

$$\begin{aligned} \delta C_{20}^{r(0)}(t) &= U_0 \operatorname{Re} \delta \hat{C}_{20}^{r(0)}(t), \\ \delta C_{20,i}^{d(0)}(t, \mathbf{x}) &= U_0 \operatorname{Re} \delta \hat{C}_{20,i}^{d(0)}(t, \mathbf{x}). \end{aligned} \quad (2.17)$$

В уравнении (2.17) функция  $F_{20}^{(j,m+n)}(t, \mathbf{x})$  – линейная комбинация неупорядоченных возмущений  $\delta C_i^{d(0)}$ ,  $\delta C_{i,kl}^{d(0)}$ :

$$\begin{aligned} \delta C_i^{d(0)}(t, \mathbf{x}) &= n_0 k T_0 \operatorname{Ma}^2 \delta \hat{C}_i^{d(0)}(t, \mathbf{x}), \\ i &= 5, 6, 7, 19, 23, \dots, 26, \\ \delta C_{i,kl}^{d(0)}(t, \mathbf{x}) &= n_0 k T_0 \operatorname{Ma}^2 \delta \hat{C}_{i,kl}^{d(0)}(t, \mathbf{x}), \\ i &= 5, \dots, 9, 18, 19, 27, \dots, 33. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Функция  $F_{20}^{(j,m+n)}(t, \mathbf{x})$  не содержит пространственных производных коэффициентов из (2.18).

Уравнения многомоментной гидродинамики (1.4) диктуют характерный временной масштаб изменения гидродинамических величин  $\tau_h = \operatorname{Re} a / 2U_0$ , т.е. временной интервал  $\tau_h$  является характерным масштабом изменения регулярной флуктуации  $\delta C_{20}^{r(0)}$  [10]. Крупномасштабные неупорядоченные возмущения скорости течения ( $\delta C_{20,i}^{d(0)} \sim U_0 / \operatorname{Re}$ ) также обладают характерным масштабом изменения  $\tau_h$ . Мелкомасштабные неупорядоченные возмущения скорости течения ( $\delta C_{20,i}^{d(0)} \ll U_0 / \operatorname{Re}$ ) изменяются на масштабе  $\tau_d \ll \tau_h$ . Мелкомасштабные неупорядоченные возмущения вносят пренебрежимо малый вклад в распределения гидродинамических величин, однако, вообще говоря, их производные по времени имеют основной порядок величины. Таким образом, учет неупорядоченных возмущений (крупномасштабных и мелкомасштабных) позволяет, в принципе, обеспечить выполнение закона сохранения импульса (2.16).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эксперимент регистрирует три устойчивых состояния среды при обтекании покоящейся твердой сферы. Основное устойчивое стационарное течение  $U_0^{exp}(\mathbf{x})$  обладает осесимметричной торообразной зоной закручивания в ближнем следе за сферой. Устойчивые течения  $U_1^{exp}(\mathbf{x})$  и  $U_2^{exp}(t, \mathbf{x})$  имеют несимметричные зоны закручивания.

Нестационарная система уравнений двадцатого порядка St2 (уравнение (1.4)) корректно воспроизводит процесс потери устойчивости течения в следе за сферой. Стационарное решение  $\hat{C}_i^{(0)}$ ,  $i = 1, \dots, 20$ , системы St2 корректно воспроизводит осесимметричную зону закручивания  $U_0^{exp}(\mathbf{x})$  (рис. 1). Потеряв устойчивость, нестационарное решение Sol<sub>0</sub> системы St2 не только сохраняет осевую симметрию, но и воспроизводит экспериментально наблюдаемые периодические осесимметричные пульсации зоны закручивания в следе за сферой,  $V_0^{exp}(t, \mathbf{x})$  [18, 19].

Стационарное решение уравнений Навье–Стокса  $U_0^{NS}(\mathbf{x})$  также успешно воспроизводит осесимметричную зону закручивания в следе за сферой  $U_0^{exp}(\mathbf{x})$ . Однако задача воспроизведения первого неустойчивого режима течения  $V_0^{exp}(t, \mathbf{x})$  оказалась непосильной для решений уравнений Навье–Стокса. Потеряв устойчивость, решение  $U_0^{NS}(\mathbf{x})$  испытало бифуркацию к стационарному неосесимметричному решению  $U_1^{NS}(\mathbf{x})$ . Потеря осевой симметрии, сопровождающая потерю устойчивости решением  $U_0^{NS}(\mathbf{x})$ , создает непреодолимую преграду для интерпретации наблюдаемых неустойчивых режимов в терминах решений уравнений классической гидродинамики [20, 21].

Оказалось, что в потерявшей устойчивость зоне закручивания каждое из отклонений от стационарного решения  $\hat{C}_i^{(0)}$ ,  $i = 1, \dots, 20$ , системы St2 повело себя во времени сугубо индивидуально. Перестало существовать некоторое среднее решение, пригодное для интерпретации всех изначально близких регулярных решений (рис. 2). Ансамбль Гиббса распался. Такое поведение решений называется эффектом бабочки Лоренца [14]. Потерявшее устойчивость решение системы St2 уже не может удовлетворить закону сохранения импульса. Для выполнения закона сохранения потребовался учет неупорядоченных возмущений, возникающих в среде за счет внешнего воздействия.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1987.
2. Townsend A.A. The structure of turbulent shear flow. Cambridge University Press, 1956.
3. Sakamoto H., Haniu H. // J. Fluid Mech. 1995. V. 287. P. 151.
4. Лебедь И.В., Уманский С.Я. // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 2. С. 70.

5. *Lebed I.V.* The foundations of multimoment hydrodynamics. Pt. 1: ideas, methods and equations. N.Y.: Nova Science Publishers, 2018.
6. *Lebed I.V.* // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 165. № 1–2. P. 226.
7. *Лебедь И.В.* // Хим. физика. 1995. Т. 14. № 5. С. 3.
8. *Лебедь И.В.* // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 6. С. 64.
9. *Лебедь И.В.* // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 12. С. 3.
10. *Лебедь И.В.* // Хим. физика. 1997. Т. 16. № 7. С. 72.
11. *Лебедь И.В.* // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 3. С. 25.
12. *Lebed I.V.* // Open J. Fluid Dynam. 2014. V. 4. P. 163.
13. *Glansdorff P., Prigogine I.* Thermodynamic theory of structure, stability, and fluctuations. N.Y.: Willey, 1971.
14. *Schuster H.G.* Deterministic chaos. Weinheim: Physik Verlag, 1984.
15. *Liboff R.L.* Introduction to the theory of kinetic equations. N.Y.: Willey, 1969.
16. *Ferziger J.H., Kaper H.G.* Mathematical theory of transport processes in gases. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1972.
17. *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Статистическая физика Ч. 2. М.: Наука, 1978.
18. *Taneda S.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1956. V. 11. № 10. P. 1104.
19. *Chomaz J.M., Bonneton P., Hopfinger E.J.* // J. Fluid Mech. 1993. V. 234. P. 1.
20. *Лебедь И.В., Уманский С.Я.* // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 1. С. 65.
21. *Лебедь И.В.* // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 4. С. 1.

**ПОПРАВКА К СТАТЬЕ ГОЛУБКОВА Г.В., МАСЛОВА Т.А.,  
БЫЧКОВА В.Л., БОРЧЕВКИНОЙ О.П., АДАМСОНА С.О.,  
ДЬЯКОВА Ю.А., ЛУШНИКОВА А.А., ГОЛУБКОВА М.Г.  
“АТОМАРНЫЙ КИСЛОРОД В Е-СЛОЕ ИОНОСФЕРЫ”  
(ХИМ. ФИЗИКА. 2020. Т. 39. № 10. С. 47.)**

**DOI:** 10.31857/S0207401X2101012X

Стр. 49, правый столбец, 4-я строка сверху:  
вместо рис. 1 должно быть рис. 2.

Стр. 50, левый столбец, 5-я строка сверху: вме-  
сто (см. рис. 2) должно быть (см. рис. 1).