

2. Бугрова Н.М., Резникова Ж.И. Методические указания по изучению экологии и определению муравьев. – Новосибирск: Изд-во НГУ, 1989. – 38 с.
3. Гигиенические аспекты районной планировки и гидростроительства в Кемеровской области. – Новосибирск: Наука, 1978. – 229 с.
4. Гилев А.В., Малоземова Л.А. Изучение воздействия радиоактивного загрязнения на сообщества муравьев (Insecta, Hymenoptera, Formicidae) // Беспозвоночные животные Южного Зауралья и сопредельных территорий. Матер. Всеросс. конф. – Курган, 1998. – С. 91–93.
5. Демиденко Н.В., Скалон Т.А. Возможность компенсации антропогенных воздействий на природные зоны путем организации искусственных экосистем вокруг угледобывающих комплексов // Концепция дальнейшего развития г. Кемерово. Тез. докл. науч.-практ. конф. – Кемерово, 1998. – С.4–7.
6. Демченко А.В. Особенности развития комплексов муравейников группы *F.rufa* Лапландского заповедника (1981-1990 гг.), влияние промышленных выбросов // Муравьи и защита леса. – М., 1991. – С. 30–34.
7. Длусский Г.М., Захаров А.А. Расселение муравьев в лесах разных типов // Лесное хозяйство. 1965. № 8. С. 55.
8. Материалы к Государственному докладу «О состоянии и охране окружающей природной среды Кемеровской области в 2005 году» / Администрация Кемеровской области. – Кемерово: ИНТ, 2006. – 320 с.
9. Petal J.M. Adaptation of ants to industrial pollution // Mem. zool. 1978. №29. P. 99–108.
10. Puszkar T. Les fourmis (Formicidae) de la zone polluee des etablissements de l'azote de Pulawy // Mem. zool. 1978. № 29. P. 129–142.

Блинова Светлана Викторовна

Кемеровский государственный университет

E-mail: sv_blinova@mail.ru

650043, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6, кафедра экологии

Тел.: 8(384-2)72-05-80

Blinova Svetlana Viktorovna,

Kemerovo State University

E-mail: sv_blinova@mail.ru

6, Krasnaya Str., Kemerovo, Ecology 650043, Russia, Ph.: +7(384-2)72-05-80

УДК 534.29:551.594.25

М. А. Тимошенко

**РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ О ДИФфуЗИОННОМ ИЗМЕНЕНИИ СЧЕТНОЙ
КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ
ОПЕРАЦИОННОГО ИСЧИСЛЕНИЯ**

Целью работы является исследование механизма диффузионного движения аэрозольных нано- и субмикронных частиц. Для этого была решена двумерная задача о пространственно-временном изменении счетной концентрации аэрозольных частиц, находящихся в акустическом поле. Получено аналитическое выражение изменения концентрации во времени при движении в пространстве. По-

строены графики распределения счетной концентрации во времени и пространстве от различных параметров.

Наночастицы; счетная концентрация; коэффициент диффузии; операционное исчисление.

М.А. Timoshenko

THE SOLUTION OF NANOPARTICLES COUNTING CONCENTRATION DIFFUSION MODIFICATION PROBLEM BY THE METHOD OF OPERATIONAL CALCULS

The purpose of work is to investigate the aerosols nano- and submicronic particles diffusion motion mechanism. For that the two-dimensional problem of spatio-temporal, situated in the sound field, aerosols particles counting concentration change were solved. The concentration change in time at the space motion formula was found. The counting concentration distribution in time and the space graphs were made.

Nanoparticles; counting concentration; diffusion constant; operational calculus.

Рассмотрим процесс осаждения наночастиц на поверхность как диффузию системы из большого числа одинаковых частиц к «поглощающей» стенке. Частицы дыма сигарет имеют весьма малые размеры (20 – 600 нм) и участвуют в броуновском движении. Коснувшиеся стенки частицы прилипают к ней и удерживаются за счет адгезионных сил.

Для решения ряда задач, связанных с нахождением концентрации аэрозольных частиц (табачного дыма в дыхательных путях, промышленных аэрозолей в электрофильтрах осадительных аппаратов, экологические задачи, связанные с туманами и др.), удобно использовать операционные методы. Эти методы являются наиболее простыми и удобными для решения задач с разнообразными краевыми условиями. Операционное исчисление впервые описано профессором Киевского университета М. Вещенко-Захарченко в монографии «Символическое исчисление и его приложение к интегрированию линейных дифференциальных уравнений», изданной в 1862 г. [1].

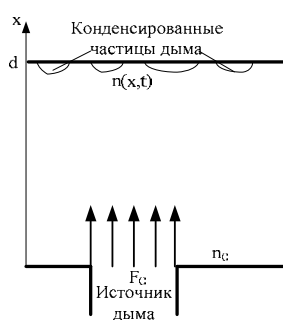


Рис. 1. Случай плоской стенки, соприкасающейся с большим объемом аэрозоля

Пусть имеем источник дыма с начальной счетной концентрацией n_0 , аэрозольные частицы которого заполняют некоторый объем, соприкасающийся с плоской стенкой на расстоянии d от источника. Аэрозоль находится в звуковом поле, поэтому движение частиц характеризуется уточненным коэффициентом диффузии D для нано- и субмикронных частиц. Расположим ось x перпендикулярно к стенке и поместим на последней начало координат (рис. 1).

Рассмотрим двумерную задачу о пространственно-временном изменении счетной концентрации аэрозольных частиц, находящихся в акустическом поле.

Найдем, как изменяется концентрация во времени при движении в пространстве. Для этого используем уравнение диффузии [2]:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \quad (1)$$

где n – счетная концентрация, $1/\text{м}^3$; x – координата, м; t – время, с; D – акустический коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$.

Для решения уравнения (1) имеем следующие краевые условия:

1) первое граничное условие (у источника):

$$n = n_0, \quad x = 0; \quad (2)$$

2) граничное условие на образце (замкнутая система):

$$\frac{dn}{dx} = 0, \quad x = d; \quad (3)$$

3) начальные условия (в начальный момент времени камера пустая):

$$n = 0, \quad t = 0. \quad (4)$$

Применим к (1) – (4) функциональное преобразование Лапласа:

$$\bar{n} = \int_0^{\infty} n e^{-st} dt, \quad (5)$$

где $s = \xi + i\eta$ – комплексное число; \bar{n} – изображение функции; n – оригинал (счетная концентрация).

Преобразуем обе части уравнения (1) по Лапласу:

$$\int_0^{\infty} \frac{1}{D} \frac{\partial n}{\partial t} e^{-st} dt = \int_0^{\infty} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} e^{-st} dt. \quad (6)$$

Проинтегрируем обе части уравнения (6) и получим линейное дифференциальное уравнение второго порядка с постоянными коэффициентами:

$$\frac{s}{D} \bar{n} = \frac{d^2 \bar{n}}{dx^2}. \quad (7)$$

Также преобразуем граничные условия:

$$\bar{n}_0 = n_0 \int_0^{\infty} e^{-st} dt = -\frac{n_0}{s} \Big|_0^{\infty} = \frac{n_0}{s},$$

$$\frac{d\bar{n}}{dx} = 0, \quad x = d.$$

Найдем общее решение уравнения (7), для этого запишем характеристическое уравнение:

$$\lambda^2 - \frac{s}{D} = 0. \quad (8)$$

Корни характеристического уравнения:

$$\lambda_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{s}{D}}. \quad (9)$$

Общее решение имеет вид:

$$\bar{n} = A_1 e^{\sqrt{\frac{s}{D}}x} + A_2 e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}x}. \quad (10)$$

Находим производную от частного решения:

$$\frac{d\bar{n}}{dx} = A_1 \sqrt{\frac{s}{D}} \cdot e^{\sqrt{\frac{s}{D}}x} - A_2 \sqrt{\frac{s}{D}} \cdot e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}x}. \quad (11)$$

При $x=0$, $\bar{n} = A_1 + A_2 = \frac{n_0}{s}$, или $A_1 = \frac{n_0}{s} - A_2$, которое подставим в общее решение (10):

$$\bar{n} = \left(\frac{n_0}{s} - A_2 \right) e^{\sqrt{\frac{s}{D}}x} + A_2 e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}x}, \quad (12)$$

$$\left. \frac{d\bar{n}}{dx} \right|_{x=d} = \sqrt{\frac{s}{D}} \left(\frac{n_0}{s} - A_2 \right) e^{\sqrt{\frac{s}{D}}d} - \sqrt{\frac{s}{D}} A_2 e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}d} = 0.$$

Таким образом находим коэффициенты общего решения:

$$A_2 = \frac{n_0}{s} \frac{e^{\sqrt{\frac{s}{D}}d}}{e^{\sqrt{\frac{s}{D}}d} + e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}d}}, \quad (13)$$

$$A_1 = \frac{n_0}{s} \left(1 - \frac{e^{\sqrt{\frac{s}{D}}d}}{e^{\sqrt{\frac{s}{D}}d} + e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}d}} \right) \quad (14)$$

Подставим полученные коэффициенты A_1 и A_2 в общее решение (10):

$$\bar{n} = \frac{n_0}{s} \left(1 - \frac{e^{\sqrt{\frac{s}{D}}d}}{e^{\sqrt{\frac{s}{D}}d} + e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}d}} \right) e^{\sqrt{\frac{s}{D}}x} + \frac{n_0}{s} \frac{e^{\sqrt{\frac{s}{D}}d}}{e^{\sqrt{\frac{s}{D}}d} + e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}d}} e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}x}. \quad (15)$$

Преобразуем для удобства выражение (15) с помощью формулы Эйлера $\frac{e^x + e^{-x}}{2} = chx$.

Итак, в плоскости изображений мы имеем:

$$\bar{n}(x,s) = \frac{n_0}{s} \frac{ch \left[\sqrt{\frac{s}{D}}(d-x) \right]}{ch \left(\sqrt{\frac{s}{D}}d \right)}. \quad (16)$$

Применяя теорему обращения преобразования, находим формулу, описывающую динамику заполнения замкнутого объема дымом за счет диффузии:

$$n(x,t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\varepsilon-i\infty}^{\varepsilon+i\infty} \bar{n}(x,s) e^{st} ds = n_0 \frac{1}{2\pi i} \int_{\varepsilon-i\infty}^{\varepsilon+i\infty} \frac{ch \left(\sqrt{\frac{s}{D}}(d-x) \right) e^{st}}{s \cdot ch \left(\sqrt{\frac{s}{D}}d \right)} ds. \quad (17)$$

Здесь s – комплексная переменная. Т.к. подынтегральная функция имеет простые корни ($s \cdot \operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{s}{D}}d\right) = 0$) в точках на комплексной плоскости, когда $s=0$ и $s_N = -\left(\frac{\pi N}{2d}\right)^2 D$, $N=1,2,3,\dots$ (здесь при определении корней используется свойство $\operatorname{ch}(i\alpha) = \cos\alpha$). В этом случае интеграл равен сумме вычетов, умноженной на $2\pi i$.

$$\sum 2\pi i \cdot \operatorname{Res}\left[\frac{\Phi(s)e^{st}}{\Psi'(s)}\right] = \int_{\varepsilon-i\infty}^{\varepsilon+i\infty} n(x,s)e^{st} ds. \quad (18)$$

Найдем производную знаменателя в уравнении (17):

$$\frac{d}{ds}\left[s \cdot \operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{s}{D}}d\right)\right] = \operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{s}{D}}d\right) + s \cdot \operatorname{sh}\left(\sqrt{\frac{s}{D}}d\right) \frac{d}{2\sqrt{Ds}} = \Psi'(s). \quad (19)$$

При $s=0$, $\Psi'(0) = 1$, а при $s_N = -\left(\frac{\pi N}{2d}\right)^2 D$, $N=1,2,3,\dots$

$$\Psi'(s_N) = i\left(\frac{N\pi}{2}\right) i \sin\left(\frac{N\pi}{2}\right) = -\left(\frac{N\pi}{2}\right) \sin\left(\frac{N\pi}{2}\right) = -\left(\frac{N\pi}{2}\right) \cdot (-1)^{N+1}, \quad (20)$$

так как мы обозначили

$$\Phi(s) = \operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{s}{D}}(d-x)\right), \quad (21)$$

то подставляя значение s_N , получаем

$$n(x,t) = n_0 \left[1 - \frac{2}{\pi} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\cos\left[\frac{N\pi}{2}\left(1-\frac{x}{d}\right)\right]}{(-1)^{N+1} N} \right] \cdot e^{-\alpha_N t}, \quad (22)$$

$$\alpha_N = \left(\frac{N\pi}{2d}\right)^2 D.$$

Экспериментальные работы по исследованию кинетики акустической коагуляции указывают на экспоненциальную зависимость изменения счетной концентрации частиц от времени [3]. Величину α_N называют коэффициентом акустической коагуляции. Как видно из итогового выражения (22), счетная концентрация экспоненциально убывает во времени и изменяется в пространстве при различных x . При увеличении коэффициента диффузии D изменение концентрации более заметно. Распределение концентрации также зависит от параметров звукового поля, аэрозоля и среды. Эти данные необходимы при проектировании экономичных и высокоэффективных схем аппаратов осаждения промышленных аэрозолей. Коэффициент диффузии характеризуется всеми этими параметрами, и выглядит следующим образом [3]:

$$D = \frac{kT(1+\alpha)}{6\pi\eta R} \left(1 + \frac{3}{16} \operatorname{Re}\right)^{-1}, \quad \operatorname{Re} = \frac{\omega R^2}{\nu},$$

$$1 + \alpha = 1 + A_M \left(\frac{l}{R} \right) + Q_M \left(\frac{l}{R} \right) \exp \left(\frac{-b_M R}{l} \right), \quad (23)$$

где k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; η – коэффициент динамической вязкости среды; R – медианный радиус частиц; Re – число Рейнольдса; $\omega = 2\pi f$ – круговая частота; $\nu = \eta / \rho_c$ – коэффициент кинематической вязкости; ρ_c – плотность среды; $(1 + \alpha)$ – поправка Милликена [4], учитывающая изменение подвижности мельчайших частиц из-за влияния прерывистости среды; A_M, Q_M, b_M – константы, равные $A_M=1,246$; $Q_M=0,42$; $b_M=0,87$; l – длина свободного пробега молекул среды.

Расчеты показывают, что коэффициент диффузии D с изменением частоты меняется незначительно. Отсюда следует, что частота колебаний мало влияет на диффузионное движение частиц в звуковом поле. Это проиллюстрировано на рис. 2. Здесь не учитываются акустические течения. Однако акустическая диффузия сильно зависит от параметров среды (температура, вязкость, плотность) размеров частиц. Чем меньше медианный размер частиц, тем больше величина коэффициента диффузии D . Таким образом, наноразмерные частицы более подвижны по сравнению с микронными, которые также относятся к высокодисперсным аэрозолям, но все же обладают другими свойствами.

Эффективность процесса диффузии наноразмерных частиц в звуковом поле

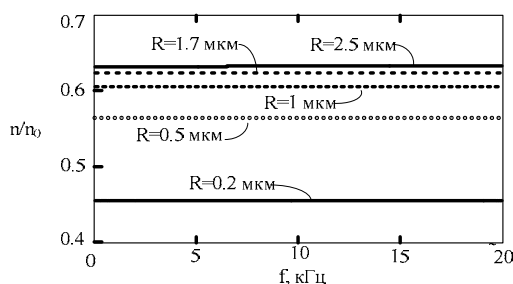


Рис. 2. Частотная зависимость степени изменения концентрации для разных медианных размеров частиц

удобно оценивать по изменению величины отношения текущей счетной концентрации к начальной n/n_0 в функции от параметров звукового поля и аэродисперсной среды. На рис. 2 приведена частотная зависимость относительной счетной концентрации. Расчетные кривые получены для интервала времени $t=10$ с и расстояния от источника дыма $x=3$ см. Как видно из графиков, в широком интервале частот степень изменения

концентрации практически не зависит от частоты. Из литературных источников известно, что выбор частоты для акустической коагуляции промышленных аэрозолей должен определяться технико-экономическими параметрами излучателей и создаваемых установок. Полученный разброс величины относительной концентрации от размеров отражает закономерности взаимодействия частиц.

С помощью полученного методом преобразования Лапласа выражения для распределения концентрации аэрозольных частиц (22) сравним степень изменения концентрации наноразмерных аэрозольных частиц в акустическом поле и в статических условиях (стационарном режиме). Для аэрозольных частиц диффузионное движение в акустическом поле заметно отличается от статического движения. Статическое движение характеризуется эйнштейновским коэффициентом диффузии: $D_3 = \frac{kT}{6\pi\eta R}$, где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, R – медианный радиус частиц.

На рис. 3 представлены распределения относительной счетной концентрации в зависимости от времени диффузии при наличии акустического поля (семейство кривых 1) и в отсутствие его (семейство кривых 2). Графики построены для разных расстояний от источника дыма. Как видно из графиков, счетная концентрация наноразмерных частиц в звуковом поле убывает со временем быстрее, чем в стационарном режиме.

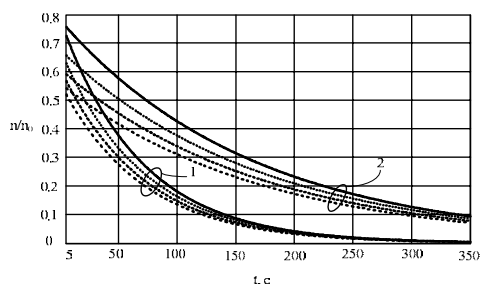
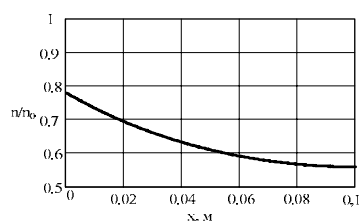


Рис. 3. Распределение относительной счетной концентрации в зависимости от времени диффузии

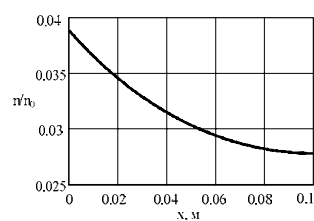
$$n(d, t) = n_0 \left[1 - \frac{2}{\pi} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{e^{-\alpha_N t}}{(-1)^{N+1} N} \right]; \text{ при } t_{\Pi} \approx \frac{3}{\alpha_N}, n(d, t) \approx n_0 - \text{то есть вся камера}$$

через t_{Π} времени полностью заполнится дымом (рис. 3).

На рис. 4 представлены распределения относительной счетной концентрации в зависимости от расстояния от источника дыма с учетом акустического воздействия.



а



б

Рис. 4. Распределение относительной счетной концентрации от расстояния от источника: а – через одну секунду после включения; б – через промежуток времени t_{Π}

Из рис. 4, а видно, что концентрация экспоненциально убывает с расстоянием. Однако через промежуток времени t_{Π} концентрация практически одинакова на всем расстоянии от источника дыма до границы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лыков А. В. Теория теплопроводности. М: Высшая школа, 1967. – 600 с.
2. Фукс Н. А. Механика аэрозолей. – М.: Изд-во Академии наук, 1955. – 351 с.
3. Тимошенко В.И., Чернов Н.Н. Взаимодействие и диффузия частиц в звуковом поле. – Ростов-на-Дону: ООО «Ростиздат», 2003. – 304 с.
4. Фукс Н. А. Успехи механики аэрозолей. Изд. АН СССР. М., 1961. – 351 с.

Тимошенко Мария Алексеевна

Технологический институт Южного федерального университета в г. Таганроге

E-mail: timoshenkomaria@mail.ru

347928, Россия, г. Таганрог, Ростовской обл., Шевченко 2

Timoshenko Maria Alexseevna

Taganrog Institute of Technology – Southern Federal University

E-mail: timoshenkomaria@mail.ru

2, Shevchenko Str., Taganrog, 347928, Russia

УДК 546.814-31

**М. З. Баталова, В. В. Петров, Н. К. Плугогаренко,
Е. В. Воробьев, О. Б. Пуголовкина**

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУРЫ РАСТВОРОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ НАНОРАЗМЕРНОГО МАТЕРИАЛА

В статье приведены результаты моделирования структур конденсированных молекул и кинетики их образования при формировании пленкообразующего раствора на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) с добавками соединений олова. Выявлены структуры молекул - тетрамеров, образование которых наиболее вероятно. Произведена оценка кинетики их образования.

Газочувствительный материал; оксид металла; тетраэтоксисилан; поликонденсация; структура молекул.

**V.V. Petrov, M.Z. Batalova, N.K. Plugotarenko,
E.V. Vorobyev, O.B. Pugolovkina**

MODELING OF SOLUTION STRUCTURE FORMATION PROCESSES BY FORMATION NANOMATERIAL

The results of modeling of structure of condensing molecules and kinetic of their formation on base of solution of tetraetoxisilan (TEOS) with addition of tin compound are shown. The probable structures of molecules - tetramers are proposed. The estimation of kinetics of their formation is done.

Gassensitive material; metal oxide; tetraetoxisilan; policondensation; structure of molecule.

Известно, что газочувствительные материалы (ГЧМ) для сенсоров газов получают из спиртово-водных растворов тетраэтоксисилана (ТЭОС) с добавлением модифицирующих компонентов [1–5]. В пленкообразующих растворах в течение некоторого начального промежутка времени (времени созревания раствора) происходит гидролиз и поликонденсация продуктов гидролиза, заканчивающаяся образованием полисилоксанов. Для получения пленки ГЧМ созревший раствор наносят на подложку и подвергают термическому отжигу. В момент созревания растворов в них можно добавить соли металлов (хлориды, нитраты), которые на стадии отжига образуют оксиды металлов, обладающие полупроводниковыми свойствами, и позволяющие улучшить газочувствительные свойства ГЧМ [1, 2]. Полу-