

УДК 532.528

КАВИТАЦИЯ ВЫСОКОВЯЗКОГО ГАЗОНАСЫЩЕННОГО РАСПЛАВА

Чернов А.А., Пильник А.А.

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-08-00472-а)

АННОТАЦИЯ

Предложена оригинальная модель кавитации высоковязкой газонасыщенной жидкости при ее быстрой декомпрессии, заключающаяся в корректном учете в кинетических уравнениях, описывающих процесс суммарной дегазации, эффекта формирования вокруг образующихся и растущих кавитационных пузырьков

диффузионных погранслоев, нуклеация новых пузырьков в которых существенно подавлена, что связано с сильной зависимостью частоты зародышеобразования от пересыщения. Представленная модель позволяет детально определить структуру кавитирующей жидкости, а также описать ее дальнейшую фрагментацию.

ВВЕДЕНИЕ

При моделировании фазовых переходов в первую очередь встает вопрос о механизме их протекания. Теоретический анализ показывает, что в значительной части случаев в данном процессе выделяются две ярко выраженные стадии [1]. Первая из них – стадия нуклеации, на которой образуется основное число устойчиво растущих зародышей новой (стабильной) фазы. Нелинейная природа нуклеации, выражающаяся в очень сильной зависимости скорости зародышеобразования от степени метастабильности материнской фазы [2], определяет скоротечность этой стадии в масштабах характерного времени создания метастабильности. И если начало стадии нуклеации обуславливается действием факторов, создающих метастабильность, то ее окончание связано со снижением степени метастабильности, что связано с переходом части вещества метастабильной фазы в зародыши стабильной фазы, который сопровождается выделением (поглощением) скрытой теплоты фазового перехода, вопреки продолжающемуся действию указанных факторов, если они, конечно же, продолжают действовать во время фазового перехода. Надо отметить, что по истечении стадии нуклеации доля новой фазы еще относительно мала. Это

объясняется тем, что образования даже небольшой доли новой фазы достаточно для того, чтобы частота нуклеации уменьшилась на порядки по сравнению с начальной (частотой в момент начала фазового перехода). Основная часть материнской фазы переходит в стабильное состояние за счет дальнейшего роста образовавшихся на стадии нуклеации зародышей новой фазы при практически неизменном их количестве. Описание данной стадии фазового перехода при постепенном создании метастабильности подобно описанию аналогичной стадии после мгновенного создания метастабильности, с единственной лишь разницей в том, что переход основной массы вещества из метастабильного состояния, достигнутого на момент начала стадии нуклеации, в стабильное состояние происходит на фоне продолжающегося действия факторов, создающих метастабильность. При этом интенсивность действия факторов, создающих метастабильность, количество образовавшихся на стадии нуклеации зародышей новой фазы и скорость их роста оказываются связанными между собой таким образом, что на конечной стадии процесса практически все вещество быстро переходит в новое состояние (однако длительность этой стадии все же на-

много больше, чем стадии нуклеации). Если же действие факторов, создающих метастабильность, прекращается до начала фазового перехода, возможна ситуация, когда в новое состояние переходит только часть вещества (что по большей части зависит от изначально достигнутой степени метастабильности).

Наибольший интерес и наибольшую сложность при изучении фазовых переходов представляет, конечно же, стадия нуклеации. Здесь тесно переплетаются вопросы термодинамики малых систем, кинетики процесса нуклеации зародышей новой фазы и механизма их роста в широком диапазоне размеров, корректного учета эффекта коллективного влияния ансамбля растущих зародышей новой фазы на состояние исходной метастабильной фазы и т. д. Все это в совокупности с действием факторов, создающих метастабильность, воплощается в виде сложной, сильно нелинейной математической проблемы, описываемой системой интегро-дифференциальных уравнений, полного решения которой на данный момент времени нет.

МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА

Прежде чем перейти к постановке задачи, отметим некоторые уникальные свойства магматического расплава. Это, прежде всего, наличие в магме большого количества растворенных летучих компонентов (преимущественно воды, концентрация которой может достигать 5-7% по массе; концентрация других газов, таких как двуокись углерода, серы и прочих мала (в совокупности < 1%), а также высокую вязкость магмы, которая варьируется в диапазоне от 10^2 до 10^{12} Па·с, в зависимости от концентрации растворенных газов и содержащихся в ней кристаллитов.

Динамическая вязкость магмы в достаточно широком диапазоне концентраций растворенного газа с хорошей точностью подчиняется закону [3]

$$\mu_l(T, C) = \mu^* \exp\{E_\mu(C)/(k_B T)\}.$$

Как видно, зависимость вязкости от температуры имеет аррениусовский характер, при этом энергия активации E_μ является функцией концентрации растворенного газа C и имеет вид: $E_\mu(C) = E_\mu^*(1 - k_\mu C)$; E_μ^* ; E_μ^* – энергия активации для «сухого» расплава; k_μ – эмпирический коэффициент; μ^* – предэкспоненциальный множитель.

Несмотря на значительные усилия, предпринятые при исследовании кавитации вязких газонасыщенных жидкостей, до сих пор не существует корректной модели, которая позволила бы рассчитать конечное число образующихся в процессе пузырьков, а также их функцию распределения по размерам. Поэтому в большинстве работ нуклеацию пузырьков считают мгновенной, а их число определяют либо из эксперимента, либо на основе достаточно грубых оценок. Тем самым исключают из рассмотрения стадию зарождения кавитации, ограничиваясь только рассмотрением динамики роста пузырьков [3].

В настоящей работе представлена кинетическая модель кавитации газонасыщенной жидкости, включающая как стадию нуклеации зародышей кавитации, так и стадию дальнейшего их роста. В качестве модельной жидкости рассматривается газонасыщенный магматический расплав, исследование кавитации которого актуально при моделировании вулканических извержений, т. к. интенсивность кавитации в значительной степени и предопределяет сценарий извержения.

Зависимость равновесной концентрации растворенного в магме газа C^{eq} от давления p определяется законом Генри [3]:

$$C^{eq}(p) = K_H p^\alpha, \quad (1)$$

где K_H — постоянная Генри. Для воды $\alpha = 1/2$ (для углекислого газа, к примеру, $\alpha = 1$).

Рассмотрим объем газонасыщенного магматического расплава, который в начальный момент времени подвергается быстрой декомпрессии (давление падает со значения p_i до значения p_f ; $\Delta p_i = p_i - p_f$). Согласно закону Генри, при падении давления газ, растворенный в жидкости, оказывается в пересыщенном состоянии, в результате чего в жидкости начинают спонтанно зарождаться и расти газовые пузырьки. Как будет показано ниже, в процессе роста пузырьков вокруг них формируются диффузионные погранслои, вероятность нуклеации других пузырьков в которых существенно подавлена. Тем самым, рассматриваемая задача аналогична задаче о кристаллизации переохлажденного расплава, рассмотренной в работе [4]. Модифицируем данное решение применительно к кинетике кавитации

газонасыщенной жидкости, проведя аналогию между температурными погранслоями, формирующимися вокруг растущих кристаллов, и диффузионными погранслоями вокруг образующихся кавитационных пузырьков.

Частоту нуклеации зародышей кавитации, состоящую из гомогенной и гетерогенной составляющих, определим согласно [2]:

$$J = N_m B \exp\left(-\frac{W^*}{k_B T}\right) + \sum_n N_{h_n} B \exp\left(-\frac{W^* \psi(\theta_n)}{k_B T}\right),$$

где $W^* = 16\pi\sigma^3/(3\Delta p^2)$ — работа образования критического зародыша кавитации в гомогенном процессе (радиус критического зародыша $R^* = 2\sigma/\Delta p$); σ — поверхностное натяжение; $\Delta p = p_g - p_R$ — разность между давлением газа в пузырьке p_g и давлением окружающей среды p_R на границе пузырька, которая с помощью закона Генри может быть выражена через пересыщение, т. е. через разность текущей концентрации газа и равновесной концентрации газа при текущем давлении; B — кинетический коэффициент; N_m — число потенциальных центров гомогенного зарождения (в данном случае — число молекул воды в единице объема расплава); N_{h_n} — число потенциальных центров гетерогенного зарождения (суммирование ведется по всем примесным частицам). Нетрудно показать, что при определенном пересыщении вклад гомогенной составляющей в суммарный процесс дегазации становится преобладающим. Очевидно, что описание гетерогенной нуклеации зародышей кавитации затруднено ввиду большого числа случайных и сложно определяемых параметров, от которых в значительной степени зависит ход процесса. Поэтому здесь ограничимся описанием лишь гомогенного зародышеобразования. Гетерогенное зародышеобразование рассмотрим только качественно.

Пусть в начальный момент времени в пересыщенном расплаве образовался и начал расти надкритический газовый пузырек (докритические пузырьки неустойчивы и схлопываются под действием сил поверхностного натяжения). Рост пузырька опишем в рамках «ячеистой» модели, согласно которой каждому пузырьку присваивается некая сферическая область расплава, на границе которой выполняются условия симметрии (рис.1). Ячейки при этом полностью заполняют весь объем.

Динамику роста пузырька опишем модифицированным уравнением Рэлея–Плессета, которое учитывает возникающий в процессе диффузионного роста пузырька градиент вязкости расплава в радиальном направлении (из-за формирующегося вокруг пузырька градиента концентрации растворенного газа):

$$\rho_l(R\ddot{R} + (3/2)\dot{R}^2) = p_g - p_s - \frac{2\sigma}{R} - 4\hat{\mu}\frac{\dot{R}}{R}, \quad (2)$$

где R — радиус пузырька; $\hat{\mu}$ — «эффективная» вязкость расплава, которая имеет вид:

$$\hat{\mu} = 3R^3 \int_R^S \mu(r)/r^4 dr + \frac{R^3}{S^3} \mu(S), \quad (3)$$

где S — радиус ячейки. Нетрудно показать, что в случае однородной вязкости расплава «эффективная» вязкость равна просто вязкости, и уравнение (2) становится классическим уравнением Рэлея–Плессета.

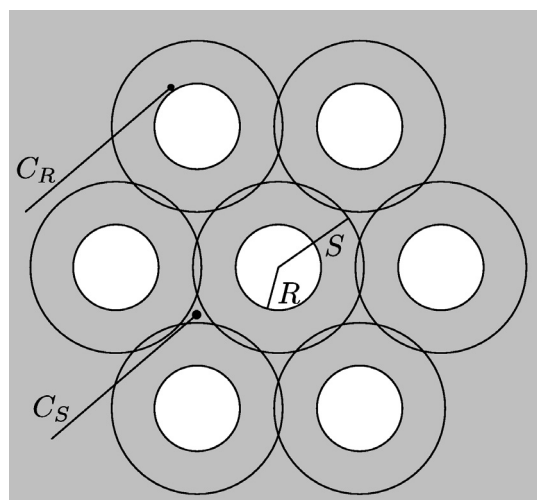


Рис.1 Схематическое изображение роста пузырька в рамках «ячеистой» модели.

Ввиду большой вязкости магматических расплавов (даже при начальных концентрациях растворенной воды) инерционными членами в уравнении (2) в расчетах заведомо можно пренебречь.

Рост пузырька в общем случае происходит по следующему сценарию. В начальный момент времени давление газа в пузырьке p_g равняется начальному давлению в расплаве до его декомпрессии p_i . Это связано с тем, что концентрация растворенного в расплаве газа

сразу же после декомпрессии остается равной равновесной концентрации при начальном давлении. А следовательно, в соответствии с законом Генри, начальное давление газа в пузырьке равно начальному давлению в расплаве.

По мере роста пузырька давление в нем постепенно падает, вследствие чего на его границе начинает нарушаться условие равновесия. Это приводит к десорбции газа из расплава. В свою очередь, понижение концентрации растворенного в расплаве газа на границе пузырька приводит к диффузионному потоку, определяющему скорость изменения массы газа в пузырьке. Для нахождения последнего требуется решить следующую краевую задачу.

Концентрация растворенного в расплаве газа $C(r, t)$ вокруг пузырька в процессе его роста описывается уравнением диффузии, отражающим сферическую симметрию задачи:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v_l(r) \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(Dr^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right), \quad (3)$$

где D — коэффициент диффузии газа в расплаве;

$v_l(r) = \dot{R} \frac{R^2}{r^2}$ — скорость расплава на расстоянии r от центра пузырька, полученная из уравнения неразрывности.

В начальный момент времени $C = C_i$ при $t = 0$ (4)

где $C_i = C^{eq}(p_i)$ — начальная концентрация растворенного в расплаве газа, равная равновесной концентрации при начальном давлении.

На границе пузырька выполняется

$$C = C^{eq}(p_g) \text{ при } r = R \quad (5)$$

В качестве второго граничного условия запишем закон сохранения массы газа в ячейке (аналогичным условием является отсутствие диффузионного потока на границе ячейки):

$$\frac{4}{3} \pi R^3 \rho_g + 4\pi \rho_m \int_R^S C(r) r^2 dr = \frac{4}{3} \pi S^3 \rho_m C_i \quad (6)$$

Если рассматривать рост одиночного пузырька, вторым граничным условием является условие на бесконечности, заключающееся в равенстве концентрации растворенного газа исходной на большом расстоянии от пузырька:

$$C \rightarrow C_i \text{ при } r \rightarrow \infty. \quad (7)$$

В случае, когда размер пузырька много меньше размера ячейки $\bar{R} = R/S < 1$ граничное условие (6) с хорошей точностью может быть заменено условием на бесконечности (7).

Т. к. нуклеация зародышей кавитации происходит только на начальной стадии процесса, использование граничного условия (7) на этой стадии может быть вполне оправданным. На более поздних временах следует использовать условие (6).

Систему (3) – (6) следует дополнить уравнением состояния газа в пузырьке (газ считаем идеальным)

$$\frac{4}{3} \pi R^3 p_g = \frac{m_g}{M_g} k_B T,$$

где M_g — молекулярная масса газа, m_g — масса газа в пузырьке.

Найдя распределение концентрации газа вокруг пузырька, получим скорость изменения массы газа в пузырьке:

$$\frac{dm_g}{dt} = 4\pi R^2 D \rho_l \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R}, \quad (8)$$

Решение приведенной краевой задачи упрощается, если устанавливается квазистационарное состояние, при котором концентрация так медленно меняется со временем, что можно принять $\partial C / \partial t \approx 0$ (а также пренебречь конвективным членом в уравнении (3)). Такое приближение вполне оправдано при относительно небольших скоростях роста пузырька, что характерно для высоковязких сред. В данном случае

$$C = (1 - \bar{R})^{-1} \{ C_S - C_R \bar{R} - (C_S - C_R) R / r \}. \quad (9)$$

Подставляя (9) в (8), получим:

$$\frac{dm_g}{dt} = 4\pi D \rho_l (1 - \bar{R})^{-1} (C_S - C_R) R.$$

В общем случае приведенную выше систему уравнений можно решить только численно. Однако для первичного анализа полезно рассмотреть асимптотические стадии роста пузырька.

На начальной стадии процесса давление в пузырьке меняется незначительно (и равно начальному давлению в расплаве: $p_g \approx p_i$). Следовательно, диффузионный поток газа

$$R(t) = R^* + (R_i - R^*) \exp\left(\frac{\Delta p_i t}{4\mu_i} \right), \quad (10)$$

где R_i — начальный (надкритический) радиус пузырька, в выборе которого, вообще говоря, есть некий произвол.

На более поздней стадии процесса, когда между пузырьком и окружающей его средой устанавливается динамическое равновесие

(в пренебрежении лапласовским давлением $p_g \approx p_f$; $C^{eq}(p_g) \approx C^{eq}(p_f)$), зависимость радиуса пузырька от времени принимает вид:

$$R(t) = \sqrt{D_{eff} t}, \quad (11)$$

где $D_{eff} = 2D(\rho_l/\rho_{gf})\Delta C_i$ — «эффективный» коэффициент диффузии; $\Delta C_i = (C_i - C_f)$ — начальное пересыщение расплава; $C_f = C^{eq}(p_f)$ — равновесная концентрация газа при конечном давлении; $\rho_{gf} = M_g p_f / (k_B T)$ — плотность газа в пузырьке при конечном давлении, определяемая из уравнения состояния. Механизм роста пузырька, подчиняющийся закону (11) называют диффузионным (или тепловым).

Очевидно, что при малых числах Пекле $Pe = \Delta p R^2 / (\mu D) \ll 1$ экспоненциальная стадия характеризуется очень малым промежутком времени, в то время как диффузионная стадия продолжительна. Ввиду большой вязкости магматических расплавов условие $Pe \ll 1$ выполняется в большинстве случаев.

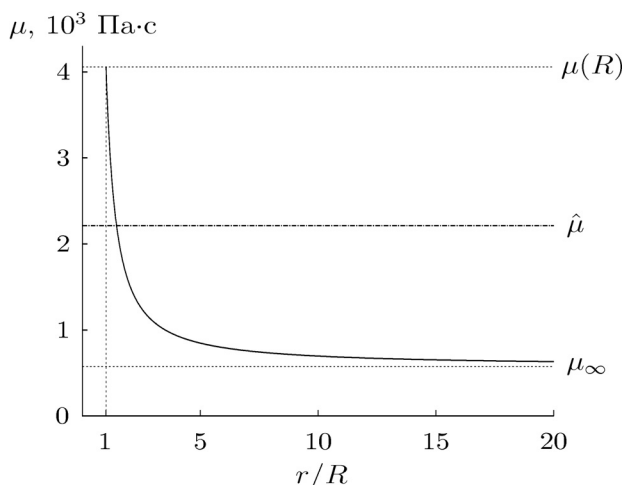


Рис.2 Зависимость вязкости расплава μ вокруг пузырька от радиальной координаты r (сплошная линия); «эффективная» вязкость (штриховая линия).

Рис.2 иллюстрирует зависимость вязкости расплава вокруг пузырька от радиальной координаты в произвольный момент времени. Из рисунка видно, что значение вязкости вблизи пузырька может быть существенно выше, чем вдали от него, что еще раз подтверждает необходимость использования в расчетах «эффективной вязкости».

На рис.3 показана зависимость радиуса пузырька от времени, рассчитанная с учетом и без учета формирующегося градиента вязкости.

Из рисунка видно, что учет последнего может привести к существенной ошибке. Так, длительность экспоненциальной стадии роста в упрощенной постановке может быть сильно затянута, что в значительной степени скажется на кинетике всего процесса.

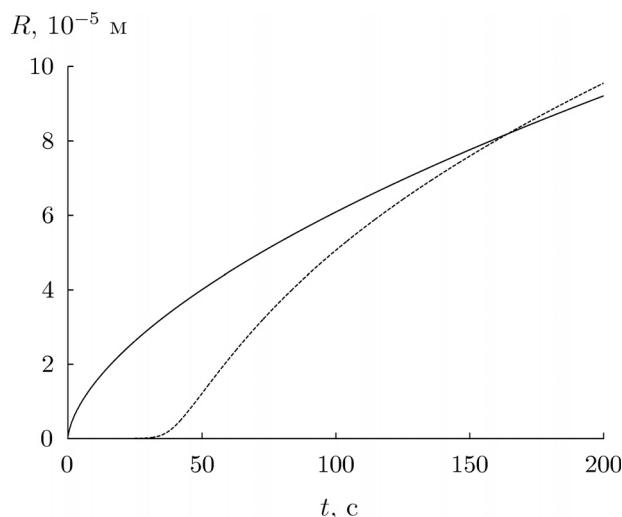


Рис.3 Зависимость радиуса пузырька R от времени t с учетом (сплошная линия) и без учета (штриховая линия) градиента вязкости.

Из соотношения (9) видно, что с приближением к растущему пузырьку концентрация газа (пересыщение) в расплаве уменьшается, т. е. вокруг пузырька формируется квазистационарный диффузионный пограничный слой. Ввиду очень сильной зависимости частоты нуклеации от пересыщения, зарождение пузырьков происходит преимущественно вне диффузионного слоя. Внутри диффузионного слоя зарождение новых пузырьков хоть и возможно, однако существенного вклада в суммарный процесс дегазации не дает, так как частота нуклеации в этой области значительно меньше, чем вне ее. Иными словами, что вокруг пузырьков формируется некая «запрещенная» область. Для того, чтобы корректно учесть этот факт в кинетических уравнениях, описывающих суммарный процесс газовой выделения, заменим реальную зависимость частоты нуклеации вокруг пузырьков $J(r)$ ступенчатой считая, что в «запрещенной» области нуклеации новых центров кавитации не происходит, в то время как вне этой области частота нуклеации равна частоте нуклеации при начальном пересыщении. Схематически это изображено на рис.4. Размер «ступеньки»

(толщину диффузионного пограничного слоя r_D) определим из условия, что характерные времена ожидания появления нового зародыша в ячейке при ступенчатой (t_1) и реальной (t_2) зависимостях $J(r)$ должны быть равными:

$$t_1 = t_2;$$

$$t_1^{-1} = J_i(4\pi/3)(S^3 - r_D^3);$$

$$t_2^{-1} = \int_R^S J(r)4\pi r^2 dr,$$

где $J_i = J(\Delta p_i)$ — частота нуклеации при начальном пересыщении. Следовательно,

$$r_D = \left\{ S^3 - 3 \int_R^S \bar{J}(r)r^2 dr \right\}^{1/3},$$

где $\bar{J} = J/J_i$. В случае чисто гомогенной нуклеации

$$\bar{J} = \exp \left\{ -G \left(\frac{\Delta p_i^2}{\Delta p^2} - 1 \right) \right\}; G = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{\Delta p_i^2 k_B T}$$

— число Гиббса.

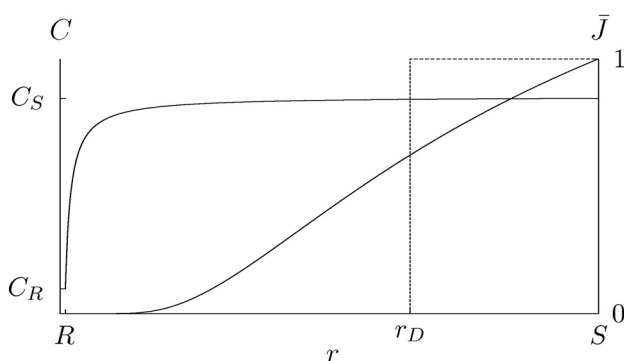


Рис.4 Схематическое изображение зависимости концентрации газа C и частоты нуклеации J вокруг пузырька от радиальной координаты r ; штриховой линией показана модельная ступенчатая зависимость $J(r)$.

Размер ячеек S будем считать пропорциональными размеру самих пузырьков: $S = \kappa R$. Коэффициент пропорциональности κ определяется из условия полного заполнения ячейками всего рассматриваемого объема:

$$N \int_0^R (4\pi/3)(\kappa R)^3 f(R) dR = 1,$$

где $f(R) = N^{-1}(dN/dR)$ — функция распределения зародышей по размерам; N — число пузырьков в единице объема, зародившихся к моменту времени t . Если функция распределения пузырьков по размерам имеет узкую ширину (все пузырьки примерно одинакового размера), то размер ячеек можно вычислить из более простого соотношения:

$$S = \left(\frac{3}{4\pi N} \right)^{1/3}$$

Другой, более простой, однако менее точный (годящийся скорее для первичных оценок) способ определения толщины диффузионного погранслоя r_D , предложен в работе [3] и заключается в следующем. Частота нуклеации на границе диффузионного слоя $J(r_D)$ полагается в раз меньше частоты нуклеации вдали от пузырька $J(r \rightarrow \infty)$ (которая равна частоте нуклеации при начальном пересыщении: $J(r \rightarrow \infty) = J_i$): $\bar{J}(r_D) = 1/n$. Выбор n при этом достаточно произволен (требуется только, чтобы число n было большим, что соответствует в решаемой задаче определению диффузионного погранслоя). Было показано, что вариация n не оказывает большого влияния на конечный результат.

С учетом вышеизложенного, суммарный объем «запрещенной» области X_D в единице объема расплава от всех пузырьков, зародившихся к моменту времени t , определяется следующим интегральным уравнением

$$X_D(t) = \int_0^t J_i \{1 - X_D(\tau)\} V_D(t - \tau, \tau) d\tau, \quad (12)$$

где $V_D = (4\pi/3)(r_D^3 - R^3)$ объем «запрещенной» области вокруг пузырька, зародившегося в момент времени τ . Отметим, что в уравнении (12) J_i не зависит от времени, т. к. по сути является частотой зарождения при начальном пересыщении.

Тогда зависимость объемной концентрации газовой фазы φ от времени t будет описываться соотношением

$$\varphi(t) = \frac{\varphi^*(t)}{1 + \varphi^*(t)}; \quad (13)$$

$$\varphi^*(t) = \int_0^t J_i \{1 - X_D(\tau)\} V(t - \tau, \tau) d\tau, \quad (14)$$

где φ^* — объем газовой фазы на единицу объема материнской фазы; $V = (4\pi/3)R^3$ — объем пузырька, зародившегося в момент времени τ .

Число зародышей кавитации N , образующихся за время t в единице объема, определяется выражением

$$N(t) = \frac{1}{1 + \varphi^*(t)} \int_0^t J_i \{1 - X_D(\tau)\} d\tau. \quad (15)$$

В соотношениях (13) – (15) учтено, что в процессе роста объема газовой фазы объем среды увеличивается.

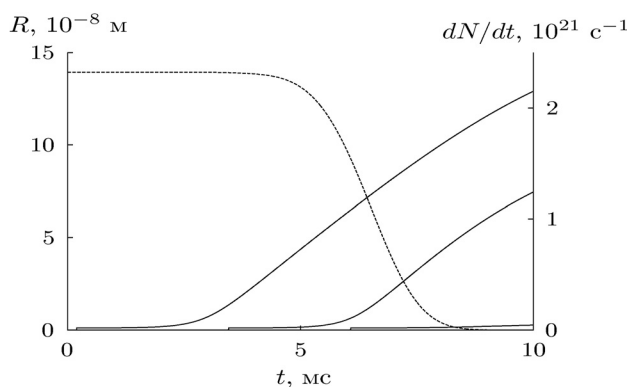


Рис.5 Зависимость скорости появления в объеме расплава новых центров кавитации dN/dt , а также радиуса последовательно образовавшихся пузырьков от времени.

Еще раз отметим, что нуклеация пузырьков происходит лишь на начальной стадии процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построена модель кавитации высоковязкого газонасыщенного расплава при его быстрой декомпрессии, включающая в себя все тонкости происходящих при этом процессов, таких как рост пузырька в пересыщенном расплаве. В

Это обусловлено тем, что толщина формирующихся вокруг отдельных пузырьков диффузионных погранслоев много больше размеров самих пузырьков, а следовательно, относительный объем «запрещенной» области по мере их роста очень быстро стремится к единице. После того как «запрещенная» область полностью перекроет весь объем расплава, нуклеация новых центров кавитации прекращается. Выделение же основной массы газа происходит на стадии диффузионного роста изначально образовавшихся центров. Это наглядно иллюстрирует рис.5, на котором представлена зависимость скорости появления в объеме расплава новых центров кавитации dN/dt , а также радиуса последовательно образовавшихся пузырьков от времени. Как видно из рис.5, длительность всей стадии нуклеации новых пузырьков составляет лишь несколько миллисекунд, в то время как стадия дальнейшего их роста достигает десятков, а то и сотен секунд.

Рост пузырьков окончательно прекращается, когда вся избыточная масса газа, появившаяся в расплаве вследствие декомпрессии, выделится в газовую фазу. Из уравнения материального баланса можно получить конечный средний размер кавитационных включений

$$R_f = \left(\frac{3}{4\pi N_f} \frac{\rho_l}{\rho_{gf}} \Delta C_i \right)^{1/3},$$

где N_f — полное число пузырьков, зародившихся в течении всего процесса.

качестве одного из основных элементов данная модель может быть использована при моделировании вулканических извержений, процесс кавитации в которых является ключевым звеном, предопределяющим ход процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Куни Ф.М., Щекин А.К., Гринин А.П., Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара // УФН 171 (4) (2001) 345–385.
2. Зельдович Я.Б., К теории образования новой фазы. Кавитация // ЖЭТФ 12 (11–12) (1942) 525–538.
3. Чернов А.А., Кедринский В.К., Давыдов М.Н., Спонтанное зарождение пузырьков в газонасыщенном расплаве при его мгновенной декомпрессии // ПМТФ 45 (2) (2004) 162–168.
4. Chernov A.A., Theory of volumetric crystallization of the undercooled melt // Int. J. Heat Mass Transfer 52 (13–14) (2009) 3290–3296.