

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені І. І. МЕЧНИКОВА

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE
OF UKRAINE
ODESA I. I. MECHNIKOV NATIONAL
UNIVERSITY

**Фізика
аеродисперсних
систем**

**Physics
of aerodisperse
systems**

ВИПУСК 62 VOLUME

Науковий збірник

Collection of papers

Засновано в 1969 р.

Founded in 1969

О д е с а
О Н У
2024

Приведено результати досліджень тепло- і масообміну в дисперсних системах при протіканні фазових і хімічних перетворень, механізмів утворення дисперсної фази, фізики горіння різноманітних речовин, критичні умови займання та погасання. Окремо розглядається газодинаміка процесів переносу дисперсної фази. Представлено результати досліджень електрофізики дисперсних систем і нелінійних процесів, які протікають в димовій плазмі.

Видання призначено для науковців, які вивчають процеси в аеродисперсних системах, зокрема аерозолях. Воно має бути корисним для студентів та аспірантів фізичних, фізико-технічних, енергетичних і хімічних факультетів, які спеціалізуються в області теплофізики дисперсних систем і фізики плазми, хімічної фізики та гідродинаміки.

Редакційна колегія:

д. ф.-м. н., професор	Калінчак В. В. (Україна)	(головний редактор)
д. ф.-м. н., професор	Черненко О. С. (Україна)	(заст. гол. редактора)
д. ф.-м. н., професор	Алтоїз Б. А. (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	Бекшаєв О.Я. (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	Герасимов О.І. (Україна)	
PhD, професор	Дрейзін Едвард (США)	
PhD, професор	Гриншпун С. А. (США)	
д.ф.-м.н., професор	Гаврющенко Д.А. (Україна)	
д. х. н., професор	Хома Р.Є. (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	Гоцульський В. Я. (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	Іваницький Г.К. (Україна)	
PhD, професор	Контуш Анатоль (Франція)	
PhD, професор	Новак Войцех (Польща)	
PhD, професор	Лауренцас Раславічус, (Литва)	
д. ф.-м. н., професор	Полетаєв М. І. (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	Шевчук В. Г. (Україна)	
к. ф.-м. н., доцент	Орловська С. Г. (Україна)	(відп. секретар)
	Красотова Л. М. (Україна)	(техн. секретар)

Друкується згідно з рішенням вченої ради ОНУ імені І. І. Мечникова.

Протокол № 6 від 17 грудня 2024 р.

Включено до Переліку наукових профільних видань України (категорія Б) згідно з Наказом Міністерства освіти і науки України № 1301 від 15 жовтня 2019 року.

Адреса редакційної колегії:

65082, Одеса, вул. Пастера, 27, Одеський національний університет імені

І. І. Мечникова, кафедра фізики та астрономії

Адреса в Інтернеті: <http://fas.onu.edu.ua>

E-mail: teplophys@onu.edu.ua, svetor25@gmail.com, chernalex@ukr.net

The journal publishes results of studies in the field of heat and mass transfer in disperse systems during phase changes and chemical reactions, mechanisms of dispersed phase formation. Combustion of solid, liquid and gaseous fuels is analyzed, critical conditions of ignition and extinction are considered. Gas-dynamic phenomena that determine a transport of dispersed phase are considered. Studies of electrophysics of disperse systems and non-linear processes in dusty plasma are presented. The journal is intended for scientists and engineers in field of disperse systems and, in particular, aerosols. Also it will be useful for students and PhD students of physical, physical-technical, energy and chemical faculties, specializing in thermal and plasma physics of dispersed systems, chemical physics and hydrodynamics.

Editorial Board:

Kalinchak V. V. (Ukraine)	<i>(Editor-in-Chief)</i>
Chernenko O. S. (Ukraine)	<i>(Deputy Editor-in-Chief)</i>
Altoiz B. A. (Ukraine)	
Bekshaev A. Y. (Ukraine)	
Gerasimov O. I. (Ukraine)	
Dreyzin Edward (USA)	
Grynshpun Serhii (USA)	
Gavryushchenko D. A. (Ukraine)	
Gotsulskii V. Y. (Ukraine)	
Ivanitskiy G. K. (Ukraine)	
Khoma R. E. (Ukraine)	
Kontush Anatole (France)	
Nowak Wojciech (Poland)	
Poletaev N. I. (Ukraine)	
Raslavivius Laurencas (Lithuania)	
Shevchuk V. G. (Ukraine)	
Orlovskaya S. G. (Ukraine)	<i>(Assistant Editor)</i>
Krasotova L. N. (Ukraine)	<i>(Technical Secretary)</i>

The journal is published upon the resolution of the Academic Council of Odesa I. I. Mechnikov National University dated 17 December 2024.

The journal is included in the List of scientific specialized publications of Ukraine (Category B) as per order of the Ministry of Education and Science of Ukraine No 1301 dated 15 October 2019.

Address of the Editorial Office:

27 Pastera St, Odesa, 65082, Ukraine

Odesa I. I. Mechnikov National University,

Department of Physics and Astronomy

Website: <http://fas.onu.edu.ua>

E-mail: teplophys@onu.edu.ua, svetor25@gmail.com, chernalex@ukr.net

ЗМІСТ

ТЕПЛОФІЗИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

<i>Січкара Т.Г., Рокицький М.О., Благодаренко Л.Ю., Шут А.М.</i> Фізичні властивості епоксидних полімерів в процесі отвердження	8
<i>Дем'яненко Ю.І., Глауберман М.А.</i> Варіанти конструктивних рішень первинного контуру ТН «повітря-вода» для схем теплопостачання приватних житлових будинків	15
<i>Лисенков Е.А.</i> Мікроструктура та теплофізичні властивості полімерних нанокомпозитів на основі полімолочної кислоти та вуглецевих нанотрубок	23
<i>Чечко В.Є.</i> Контракція водних та взаємних розчинів ацетону та ізопропанолу	32
<i>Савін М.В., Алтоіз Б.А.</i> Рішення задачі теплопровідності для вузлу віскозиметру з двома джерелами тепла	40
<i>Желєзний В.П., Борисов В.О., Квасницький Б.А., Шумський О.А., Івченко Д.О.</i> Вплив домішок фулерена C ₆₀ на спектральні коефіцієнти поглинання світла в технічних рідинах	48
<i>Фудулей Н.О., Хорольський О.В.</i> Волюметрия водних розчинів альбумінів в околі особливої точки	57

ТЕПЛОМАСООБМІН

<i>Орловська С.Г.</i> Вплив розподілу температури по вуглецевій частинці на характеристики її спалахування і горіння	62
---	----

ФІЗИКА ГОРІННЯ

<i>Полєтаєв М. І.</i> Кореляційний метод для вимірювання часу згоряння мікророзмірних частинок металу в полум'ї пилу	72
<i>Калінчак В.В., Черненко О.С., Копійка О.К., Іванов М.О.</i> Стехіометрична модель запалювання горючих рідин та їх бінарних сумішей	86
<i>Копійка О.К., Горліченко А.М.</i> Займання газозавису частинок бору з вільною від оксиду поверхнею	97

ЕЛЕКТРОФІЗИКА

Бекшаєв О. Я.

Обернений ефект Фарадея і дрейф Стокса у плазмі 104

Дойков Д.Н., Дойков М.Д.

Спектри блискавок в деяких вікнах прозорості рентгенівського
та γ -випромінювання 111

ФІЗИКА АЕРОЗОЛІВ

Кіро С.А., Єфіменко О.П., Хома Р.Є.

Адсорбційні характеристики активованих вуглецевих волокнистих
матеріалів щодо циклогексану. Вплив відносної вологості
газоповітряного середовища. 120

Герасимов О.І., Курятников В.В.

Моделювання динаміки радіоактивних домішок в умовах річкових
стоків в райони морського узбережжя 130

Черненко О.С., Іванов М.О., Тимофієнко К.В., Горліченко А.М.

Випаровування крапель емульсій в пульсаційному режимі 150

ГАЗОДИНАМІКА

Глушков О.В., Свиначенко А.А.

Релятивістська калібрувальна-інваріантна теорія обчислення
характеристик автоіонізаційних резонансів для атомних систем
з урахуванням впливу плазмового середовища 159

Хецеліус О.Ю., Ігнатенко Г.В.

Хаос-геометричний, нейронно-мережевий та системний аналіз
і моделювання хаотичної динаміки забруднення складних
гідроекологічних систем 168

ЛИСТИ В РЕДАКЦІЮ

Чечко В.Є., Гоцульський В.Я.

До статті «Кластеризація водних розчинів етанолу. Якісний підхід»
[Фізика аеродисперсних систем. 2022 р., Т. 60, с. 71. 176

Іменний покажчик 179

Правила для авторів..... 181

CONTENTS

THERMAL PHYSICS OF DISPERSE SYSTEMS

Sichkar T.G., Rokytskyi M.O., Blagodarenko L.Yu., Shut A.M.

Physical properties of epoxy polymers during curing process 8

Demyanenko Y.I., Glauberman M.A.

Variants of design solutions for the primary circuit of air-to-water heat pumps for heat supply schemes of private residential buildings 15

Lysenkov E.A.

Microstructure and thermophysical properties of polymer nanocomposites based on polylactic acid and carbon nanotubes 23

Chechko V.E.

The contraction phenomenon in aqueous and mixed solutions of acetone and isopropanol 32

Savin N.V., Altoiz B.A.

Solution of the thermal conductivity problem for a viscometer element with heat sources 40

Zheleznyi V.P., Borisov V.O., Kvasnytskyi B.A., Shumskyi O.A., Ivchenko D.O.

Influence of fullerene C₆₀ impurities on spectral light absorption coefficients in technical fluids 48

Fuduley N.O., Khorolskyi O.V.

Volumetry of aqueous albumin solutions in the vicinity of a specific point 57

HEAT AND MASS TRANSFER

Orlovska S.G.

The influence of temperature distribution over a carbon particle on its ignition and combustion characteristics 62

COMBUSTION PHYSICS

Poletaev N. I.

Correlation method for measuring the combustion time of micro-sized metal particles in a dust flame 72

Kalinchak V.V., Chernenko O.S., Kopyka O.K., Ivanov M.O.

Stoichiometric model of forced ignition of flammable liquids and their binary mixtures 86

Kopyka O.K., Gorlichenko A.N.

The ignition of the boron particles gas suspension with an oxide-free surface 97

ELECTROPHYSICS

Bekshaev A. Y.

Inverse Faraday effect and Stokes drift in plasma 104

Doikov D.N., Doikov M.D.

Spectra of lighting in some windows of transparency of x-ray and γ -radiation 111

AEROSOLS PHYSICS

Kiro S.A., Yefimenko O.P., Khoma R.E.

Adsorption characteristics of cyclohexaneon activated carbon fiber material. Influence of the gas-air environment relative humidity 120

Gerasymov O.I., Kuriatnykov V.V.

Modeling of the dynamics of radioactive impurities in the conditions of annual runoff in coastal areas 130

Chernenko O.S., Ivanov M.O., Timofienko K.V., Gorlichenko A.N.

Evaporation of emulsion droplets in pulsation mode 150

GASODYNAMICS

Glushkov A.V., Svinarenko A.A.

Relativistic gauge-invariant theory of determination of autoionization resonances parameters for atomicsystems with accouting for the plasma environment effects 159

Khetselius O.Y., Ignatenko A.V.

Chaos-geometric, neural networks and system analysis and modelling of chaotic pollution dynamics of the complex hydroecological systems 168

LETTERS TO THE EDITOR

Chechko V.E., Gotsulskyi V.Ya.

To the article "Clustering of aqueous solutions of ethanol. Qualitative approach" [Physics of aerosol systems. 2022, Vol. 60, p. 71–78] 176

Name index

180

Rules for authors

183

ТЕПЛОФІЗИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

УДК 541.64:536.6.

Січкара Т.Г.¹, Рокицький М.О.¹, Благодаренко Л.Ю.¹, Шут А.М.²

¹УДУ імені Михайла Драгоманова, м. Київ, Україна, 01601, вул. Пирогова, 9, Київ, Україна

E-mail: maksalrokitkiy@gmail.com

²НТУУ “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”,
03056, проспект Перемоги, 37, Київ, Україна

Фізичні властивості епоксидних полімерів в процесі отвердження

На основі дослідження температурних залежностей питомої теплоємності C_p відібраних проб епоксидних полімерів УП-643 та ЕД-20 на різних етапах процесу отвердження вивчено зміну теплофізичних характеристик. Розрахунок температур склування T_g , величин тепловиділення при доотвердженні ΔH та ступеня конверсії α_i епоксидних груп дозволили показати вплив активних модифікаторів епоксидетеру (ЕТ) та дибутилфталату (ДБФ) на швидкість протікання реакції отвердження.

Показано, що температура склування T_g та величина тепловиділення при доотвердженні ΔH і ступінь завершеності реакції досягають рівноважних значень швидше у випадку не модифікованої смоли та смоли модифікованої ЕТ, ніж у випадку смоли модифікованої ДБФ.

Ключові слова: полімер, склування, отвердження, питома теплоємність, епоксидетер, дибутилфталат.

Вступ. При розгляді будови полімерів розрізняють, як правило молекулярний (він же – хімічний) та надмолекулярний (фізичний) рівні організації структури. Молекулярний рівень описує його хімічну будову, тобто склад и порядок зв'язку окремих атомів та груп атомів в полімерному ланцюгу. Надмолекулярний рівень організації структури характеризує структурні утворення в полімерах, розміри яких значно переважають розміри молекул. Термін “надмолекулярна структура” є досить розпливчатим, особливо для тривимірних аморфних полімерів, в яких неможливо виділити окремі молекули, і може стосуватись до різних по своїй природі утворень. Для більшості полімерів з лінійною макромолекулою та низькомолекулярних речовин цих двох рівнів організації структури достатньо для описання їх будови. В реальності макромолекули бувають досить різноманітними і для описання їх будови використовують топологічні критерії – топологічний рівень структурної організації. Цей рівень визначає спосіб з'єднання елементарних ланцюгів полімерної макромолекули. Епоксидні полімери є типовими представниками сітчастих полімерів, в яких молекулярні ланцюги з'єднані хімічними зв'язками в трьох напрямках. Їх зазвичай можна використовувати в якості модельних матеріалів при дослідженні структури та властивостей тривимірних полімерів. Властивості сітчастих епоксидних полімерів визначаються в значній мірі саме параметрами топологічної структури: кількістю вузлів, просторовим розташування міжвузлових ділянок, їх розмірами і масою.

Епоксидні полімери формуються в процесі реакції тверднення – взаємодії епоксидного олігомеру (епоксидної смоли) з речовиною отверджувачем. Іноді в присутності прискорювача (каталізатора), іноді без. Сам процес отвердження являє собою просторову зшивку молекул епоксидного олігомеру молекулами отверджувача, тобто перетворення лінійного полімеру в сітчастий. Цей процес супроводжується рядом важливих структурних явищ, таких як гелеутворення, склування тощо. При цьому розкриття епоксидних груп супроводжується суттєвим виділенням тепла.

Інформація про зміну фізичних властивостей композицій в процесі отвердження важлива не тільки в чисто науковому плані, але і з практичної точки зору. Так, після гелеутворення стає неможливим розливати композиції по формам. Під час гелеутворення відбувається найбільш інтенсивні усадка зразків та тепло-виділення. Після переходу в склоподібний стан молекулярна рухливість значно уповільнюється, і реакція отвердження практично припиняється. Контролюючи зміну того чи іншого параметру в процесі отвердження можна робити висновки про певні етапи отвердження і ступінь завершеності реакції, що вкрай важливо для вирішення цілого ряду технічних завдань.

На нашу думку, цікавим є теплофізичний контроль за процесом утворення тривимірного полімеру по зміні теплофізичних коефіцієнтів, таких як питома теплоємність, коефіцієнти тепло- та температуропровідності [4]. Втім такі дані в сучасній літературі вкрай рідкі, а для епоксидних смол просто відсутні.

Введення модифікуючих добавок на стадії хімічного формування полімеру чинить різний вплив на швидкість протікання реакції та властивості кінцевого тривимірного продукту.

Об'єкти та методи дослідження. Для дослідження були обрані композиції на основі епоксиноволачної смоли УП-643, яку отверджували ізометилтетрагідрофталевим ангідридом (ІМТГФА) в присутності прискорювача реакції УП-606/2. Висока в'язкість смоли УП-643 не дає можливості проводити реакцію отвердження при кімнатних температурах оскільки вона є компаундом гарячого отвердження.

Промислову діанову смолу ЕД-20 модифікували епоксиетером (ЕТ) та дибутилфталатом (ДБФ). ЕТ містив 3,4 % епоксидних груп та 4,2 % гідрокси-

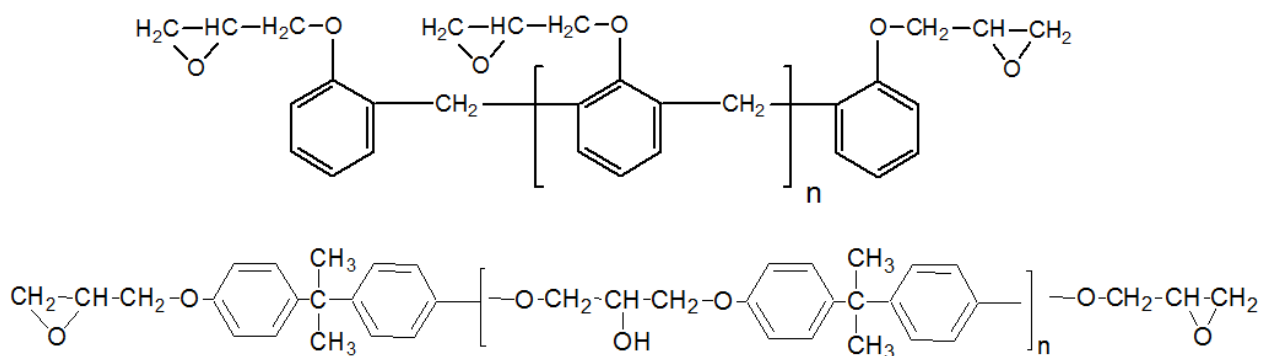


Рис. 1. Хімічні формули епоксиноволачної смоли УП-643 та діанової смоли ЕД-20.

льних груп. Його отримували шляхом етерифікації епоксидної діанової смоли Е-40 жирною кислотою талевого масла. Співвідношення Е-40 та жирної кислоти обирали таким чином, щоб кожна молекула епоксидетера мала одну функціональну епоксидну групу. Модифікатори вводились в кількостях 10 масових частин на 100 масових частин смоли. Композицію отверджували поліетиленполіаміном (ПЕПА) при температурі $T_{om} = 25^{\circ}\text{C}$ тобто отримували компаунд холодного отвердження.

Для вивчення процесу отвердження на різних стадіях нами застосовувалась наступна методика: після змішування епоксидної смоли (олігомеру) з отверджувачем, прискорювачем та модифікаторами, суміш розливали в разові форми і вміщували в термостат при заданій температурі отвердження. В передбачений експериментом момент часу потрібний зразок виймали з термостату і заморожували при температурі -196°C в рідкому азоті для припинення реакції. Відомо, що реакції отвердження та доотвердження можливі лише при температурах, більших за температуру склування T_g композиції [1, 2]. При отвердженні таких заморожених відібраних проб, в яких реакція отвердження була призупинена, спостерігали ендо- та екзотермічні ефекти, пов'язані із склуванням та доотвердженням відповідних проб. Теплові ефекти фіксували термобатарейми із 60 послідовно з'єднаних термопар за зміною питомої теплоємності C_p за допомогою динамічного калориметра, описаному раніше в [3] при лінійному нагріванні (Рис. 2).

Результати та їх обговорення. На рис. 2 представлені температурні залежності питомої теплоємності C_p композиції на основі смоли УП-643 на різних етапах отвердження. На температурних залежностях спостерігається “стрибок” теплоємності, який відповідає процесу переходу компаунду з склоподібного в високоеластичний стан, та інтенсивний екзотермічний процес, що відповідає доотвердженню. Його максимум припадає на 120°C . За площею цього максимуму визначали кількість теплоти, що виділяється в реакції доотвердження:

$$\Delta H = \frac{dC_p}{dT}$$

Ступінь конверсії епоксидних груп α_i , що характеризує завершеність реакції на будь-якій стадії отвердження визначали по тепловиділенню при реакції доотвердження:

$$\alpha_i = \frac{\Delta H_0 - \Delta H_i}{\Delta H_0}, \quad (1)$$

де ΔH_0 – кількість теплоти, що виділяється при повному отвердженні зразка від моменту замішування реагентів; ΔH_i – кількість теплоти, що виділяється при доотвердженні зразка в i -й момент часу.

Крім екзотермічного максимуму на всіх температурних залежностях теплоємності чітко реєструється процес склування композиції, в інтервалі температур $T < T_{om}$, яка передує екзотермічному максимуму (процес доотвердження в калориметрі). Із залежності видно, що із збільшенням часу отвердження зменшується екзотермічний максимум доотвердження, що відповідає зростанню конверсії ($\Delta H = \Delta H_{\max} \rightarrow \alpha=0$; $\Delta H = 0 \rightarrow \alpha = \alpha_{\max}$).

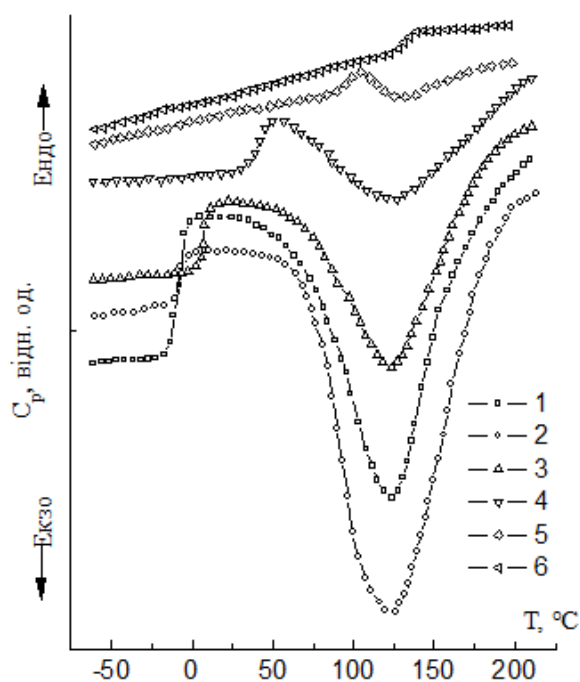


Рис. 2 Температурні залежності теплоємності епоксисмола УП-643 отвердженої при 80°C впродовж: 1 – зразу після змішування, 2 – через 0.5 годин, 3 – 1.5 години, 4 – 3.25 годин, 5 – 10 годин, 6 – 80°C 3 години + 120°C-6 годин + 175°C-6 годин.

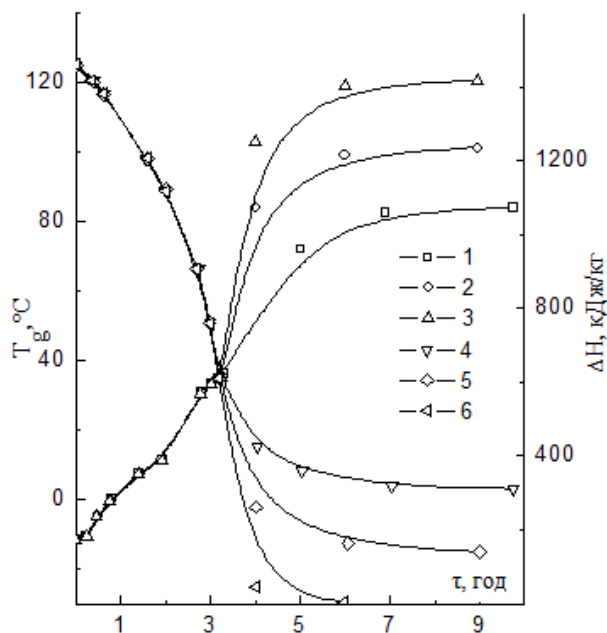


Рис.3. Залежність температури склування T_g : 1 – 80°C, 2 – 100°C, 3 – 120°C та величини тепловиділення ΔH : 4 – 80°C, 5 – 100°C, 6 – 120°C від часу отвердження смоли УП-643 ізометилтетрагідрофтлевим ангідридом при різних температурах.

Температура склування зростає і досягає рівноважного значення. Зростання ΔH композиції в процесі реакції пропорційне ступеню розкриття епоксидних груп [1], або концентрації хімічних зв'язків. Однак температура склування полімеру визначається переважно надлишковим вільним об'ємом, “замороженому” у полімерному склі (хоча й не тільки ним).

Як видно з рис. 3 в певний момент часу настає уповільнення реакції (T_g перестає стрімко зростати, а величина тепловиділення ΔH , а отже і ступінь конверсії α стабілізуються). При цьому величини T_g та ΔH залежать від температури реакції. Уповільнення реакції не пов'язано із зменшенням кількості епоксидних груп.

Якщо зразок, що отверджувався при 100°C помістити в термостат при 120°C, то тепловиділення буде приблизно відповідати різниці кількості теплоти отвердження цього зразка при 120°C та 100°C. При цьому, як показав експеримент, температури склування систем, що отверджувались при 120°C та 100°C+120°C зрівнюються. Тобто, температура склування системи визначається кінцевою температурою доотвердження. Чим вища температура реакції (T_p) тим вища T_g та ступінь конверсії α (або менша кількість теплоти доотвердження ΔH).

Уповільнення реакції, про яке згадувалось вище, пов'язано не з тим, що система досягла таких ступенів конверсії, при яких повністю заморожується сегментальний рух ланцюгів сітки. В склоподібному епоксидному полімері при

даній температурі T_p зберігається певна молекулярна рухливість [4, 5]. Таке “виморожування” пов’язується із зменшенням вільного об’єму в системі при збільшенні ступеню конверсії, оскільки мікросітчастий (густозшитий) полімер упакований завжди краще за лінійні аморфні полімери.

Кожній температурі реакції T_p відповідає свій ступінь конверсії α , при якому полімер досягає склоподібного стану.

З рис. 2 видно, що температури склування композицій в дійсності близькі до температури реакції. Так буде продовжуватись доти, поки T_p не стане рівною граничній температурі склування полімеру, після чого $T_g = \text{const} \neq f(T_p)$. При цьому на залежності $C_p = f(T)$ повністю зникає екзотермічний максимум (криві з індексом 6). Подальші зміни T_g можуть бути викликані лише умовами охолодження зразку (відпалювання, загартування).

Як видно з рис. 4, введення епоксидетера (ЕТ), що має в своїй молекулі одну епоксидну групу не змінює швидкості реакції (про що свідчить накладання кривих кінетики тепловиділення модифікованої і не модифікованої композицій). Поряд з цим присутність дибутилфталату (ДБФ) призводить до помітного уповільнення реакції. Композиція, модифікована ДБФ досягає рівної конверсії α (або ΔH) на $\approx 8 \div 9$ годин пізніше композиції модифікованої ЕТ та вихідної.

Зменшення швидкості реакції модифікованої ДБФ епоксидної смоли може бути поясненою меншими значеннями T_g . Однак при цьому слід було очікувати більші значення ступеню конверсії α (або менші ΔH доотвердження), що не спостерігається. Таким чином, уповільнення реакції слід пояснювати екрануванням молекулами ДБФ реакційноздатних груп епоксидної смоли та отверджувача.

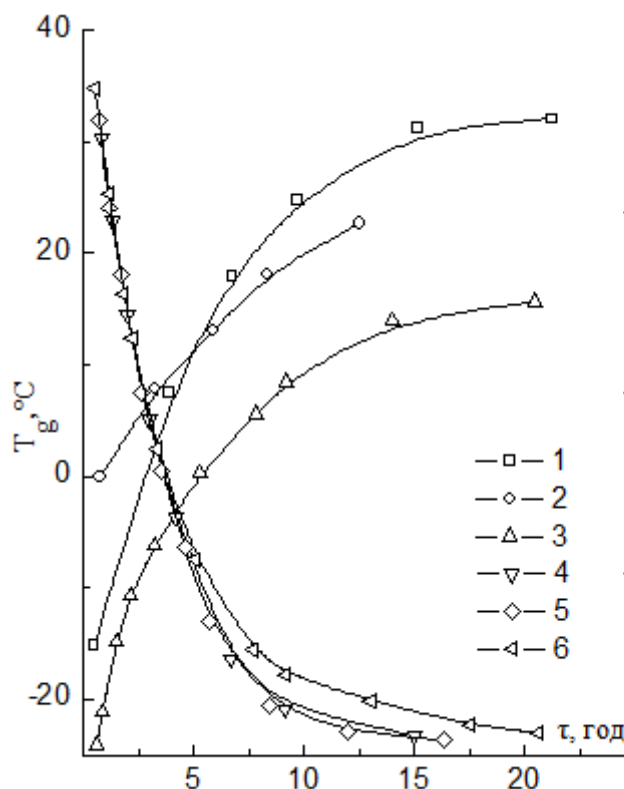


Рис. 4. Залежність температури склування T_g : 1 – ЕД-20, 2 – ЕД-20 + ЕТ, 3 – ЕД-20 + ДБФ та величини тепловиділення ΔH : 4 – ЕД-20, 5 – ЕД-20 + ЕТ, 6 – ЕД-20 + ДБФ від часу отвердження поліетиленполіаміном модифікованої смоли ЕД-20.

Висновки. Використання динамічного калориметру та методика дослідження відібраних проб епоксидного полімеру на різних етапах процесу отвердження дозволяють розрахувати зміну теплофізичних характеристик та оцінити ключові етапи цього процесу, такі як гелеутворення та склування.

Дослідження процесу доотвердження епоксидного полімеру на основі смоли УП-643 в динамічному калориметрі дозволяє показати, що температура

склування T_g та величина тепловиділення при доотвердженні ΔH швидше досягають рівноважних значень при більших температурах попереднього отвердження.

Температурні залежності теплоємності епоксидного полімеру на основі смоли ЕД-20 модифікованої епоксистером та дибутилфталатом дають можливість зробити висновок, що температура силювання T_g та величина тепловиділення при доотвердженні ΔH , а отже і ступінь завершеності реакції, досягають рівноважних значень швидше у випадку не модифікованої смоли та смоли модифікованої ЕТ, ніж у випадку смоли модифікованої ДБФ. Молекули дибутилфталату очевидно екранують епоксидні групи і, таким чином, гальмують реакцію.

Література:

1. Чернин И.З., Злобина М.И. Влияние режимов термообработки на термоупругие свойства эпоксидных композиций, отверждённых аминами алифатического типа //Высокомогл. соедин., С.Б. – 1974. –Т.16, №12.–С. 883-886.
2. Берлин Ал.Ал., Ошмян В.Г. Кинетика химических реакций в сетчатых полимерах // Высокомогл. соедин., С.А. – 1976. –Т.18, №10. –С. 2282-2287.
3. Січкаp Т.Г., Рокицький М.О., Янчевський Л.К., Рокицька Г.В., Урсул К.В., Шут М.І. Теплофізичні властивості полімерних композитів на основі наповненого терморозширеним графітом поліхлортрифторетилену // Фізика аеродисперсних систем. – 2022. – №60. – С. 31-39.
4. Shut N.I., Sichkar T.G., Dryn A.P., Duschenko V.P. Change of thermal properties of epoxy polymers in the process of curing // Acta Polymerica. – 1987. –V.38, №7. –P.446-449.
5. Шут М.І., Січкаp Т.Г., Малезжик П.М. Дослідження кінетики тверднення епоксидних полімерів в магнітному полі // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. –Т.13, № 1. – С.234-237.

T.G. Sichkar, M.O. Rokytskyi, L.Yu. Blagodarenko, A.M. Shut **Physical properties of epoxy polymers during curing process**

SUMMARY

Based on a study of the temperature dependences of the specific heat capacity C_p of selected samples of epoxy polymers UP-643 and ED-20 at different stages of the curing process, the change in thermophysical characteristics has been studied. Calculation of the glass transition temperature T_g , the heat release during post-curing ΔH and the degree of conversion α_i of epoxy groups made it possible to show the influence of the active modifiers epoxyether (ET) and dibutyl phthalate (DBP) on the rate of the curing reaction.

The use of a dynamic calorimeter and a technique for studying selected samples of epoxy polymer at different stages of the curing process made it possible to calculate the change in thermophysical characteristics and evaluate the key stages of this process, such as gelation and glass transition.

A study of the post-curing process of an epoxy polymer based on UP-643 resin in a dynamic calorimeter made it possible to show that the glass transition temperature T_g and the

amount of heat released during post-curing ΔH more quickly reach equilibrium values at high pre-curing temperatures.

The temperature dependences of the heat capacity of an epoxy polymer based on ED-20 resin modified with epoxyether and dibutyl phthalate made it possible to conclude that the glass transition temperature T_g and the amount of heat released during post-curing ΔH and the rate of completion of the reaction reach equilibrium values more likely in the case of unmodified and modified by ET resin than in the case resin modified by DBP. This fact can be explained by the fact that dibutyl phthalate molecules apparently shield the epoxy groups and, thus, inhibit the reaction.

Key words: *polymer, glass transition, curing, specific heat, epoxyether, dibutyl phthalate.*

Дем'яненко Ю.І.¹, Глауберман М.А.²

¹ Одеський національний технологічний університет, <dejurij@gmail.com>

² Навчально-науково-виробничий центр ОНУ імені І. І. Мечникова, mik_ag@i.ua

Варіанти конструктивних рішень первинного контуру ТН «повітря-вода» для схем теплопостачання приватних житлових будинків

В статті розглянуто варіанти облаштування первинного контуру теплових насосів «повітря – вода». З точки зору капітальних затрат і терміну будівництва повітряний ТН є найвигіднішим. Але йому притаманний суттєвий недолік: падіння теплопродуктивності при зменшенні температури зовнішнього повітря, – саме тоді, коли потреба в теплі зростає. Для покриття пікових теплонавантажень система опалення доукомплектується дублюючим джерелом тепла – як, правило, це електронагрівальна вставка.

Пошуки шляхів усунення або суттєвого зменшення залежності теплопродуктивності повітряних ТН від температури зовнішнього повітря представлені трьома варіантами конструкцій випарника теплового насоса «повітря – вода»: із «класичним» теплообмінником у вигляді мідних трубок з алюмінієвим пластинчастим оребрением і вимушеним рухом повітря за допомогою вентилятору; із вертикальним міднотрубним теплообмінником з алюмінієвими плавниковими ребрами і вільним рухом повітря – Осторіста теплообмінником у формі садибного паркану – однорядного трубного реєстру із поліетиленових труб (німецька технологія Energiezaun).

Представлені розрахунки поверхні енергетичного паркану для житлового будинку в м. Одесі.

Ключові слова: випарник теплового насоса «повітря – вода», первинний контур теплового насоса, первинний контур теплового насоса, мідні труби з алюмінієвими плавниковими ребрами, енергетичний паркан.

Вступ. Тепловий насос «повітря – вода» за дешевизною, вартістю та тривалістю монтажних і пуско-налагоджувальних робіт є поза конкуренцією на ринку теплових насосів. Картину псує пряма залежність теплопродуктивності від температури повітря. Відомо, що продуктивність ТН, які використовують для опалення приміщень низькопотенційне тепло зовнішнього повітря, зменшується вслід за його температурою і досить суттєво: за температури $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ теплопродуктивність на 40 % менше номінальної, вказаної в паспорті для температури $+7\text{ }^{\circ}\text{C}$ (розрахункова температура холодного періоду в м. Токіо).

Щоб уникнути цього впливу або зменшити його, застосовуються різні підходи. Для збільшення теплоспоживу використовується «переразмеренный» (термін інсталяторів) апарат.

Але, по-перше, в габарити випарника неможливо «вписати» апарат з поверхнею, яка б забезпечувала теплом первинний контур у всьому діапазоні температур зовнішнього повітря впродовж опалювального періоду. По-друге, можливості інтенсифікувати процес теплопередачі у випарнику вичерпані. Всучасних моделей компактність сягає понад $100\text{ м}^2/\text{м}^3$. По-третє, нарощування швидкості повітря у випарнику обмежене зростанням опору апарату. Тому в схему опа-

лення на основі ТН «повітря – вода» вводиться додаткове джерело тепла для покриття пікових навантажень. Це спричиняє зменшення сезонного коефіцієнту перетворення тепла (SPF), а, отже, збільшення терміну окупності.

Прорив у цьому питанні здійснила фірма MitsubishiElectric. Запропонована у 2005 р технологія проміжного впорскування пари в циліндр компресора дозволяє повітряному ТН працювати з номінальною теплопродуктивністю до -15°C , а до -25°C зі втратою лише 15 % (рис.1). Але платою за це є зменшення COP. Якщо при -15°C $\text{COP} = 3.2$, то при -25°C $\text{COP} = 2.2$.

Пошуки нових рішень, які б розширили можливості повітряних ТН, тривають: останнім часом на ринку з'явилося нове обладнання – це тепловий насос Octorus [2] та німецька технологія Energiezaun – енергетичний паркан [3]. В ТН Octorus застосовано випарник без вентилятора – з вільною конвекцією зовнішнього повітря.

Але зменшення споживання енергії (встановлена потужність вентилятора випарника у моделі MitsubishiElectric такої ж холодопродуктивності, як в ТН Octorus, всього $N=144$ Вт) ніяк не виправдане, тим більше, що обмерзання випарника, за даними інсталяторів, починається вже від температури повітря $+10^{\circ}\text{C}$ [4].

На цьому тлі вигідно відрізняється німецька технологія Energiezaun – енергетичний паркан [3]. Труби його первинного контуру заповнені теплоносієм і поглинають навколишнє тепло від сонця, повітря та води, передаючи його тепловому насосу. Підземна частина паркану слугує теплоаккумулятором, який зберігає тепло протягом ночі та холодних днів і дозволяє використовувати систему впродовж опалювального сезону з найвищим рівнем ефективності без необхідності вмикати додаткове джерело опалення – виробник заявляє, що ТН з первинним контуром у вигляді енергетичного паркану є моновалентною системою опалення.

1. Огляд останніх джерел досліджень і публікацій. Як декларує фірма MitsubishiElectric [1], теплові насоси ZUBADAN INVERTER забезпечують 95 % потреби в тепловій енергії, але їхній середній коефіцієнт перетворення за опа-

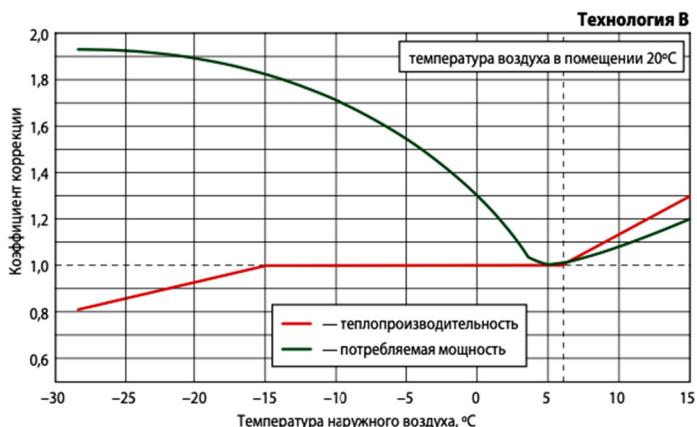


Рис. 1. Залежність теплопродуктивності і споживаної потужності теплових насосів ZUBADAN INVERTER від температури зовнішнього повітря



Рис. 2 Випарник ТН Octorus

лювальний період порівняно невеликий і становить близько 2.1 (рис. 1).

Теплові насоси цієї ж фірми на базі систем POWER INVERTER та CITY MULTI характеризуються високим середнім коефіцієнтом перетворення (близько 3.5), проте вони забезпечують менший рівень покриття потреби в теплі (близько 80%).

ТН Octorus [2], згідно техпаспорту, відрізняється випарником оригінальної конструкції, відсутністю вентилятора та не потребує відтавання. Заявлено, що випарник складається з пучка вертикальних мідних труб з плавниковими алюмінієвими ребрами (рис.2).

Плавникове ребро складається із 2-х метрів мідних труб діаметром 22 мм в алюмінієвому профілі, що в цілому дає площу, еквівалентну 64 метрам гладких мідних труб. Наприклад, випарник IS48 складається з 12 плавникових ребер із загальною площею, еквівалентною 770 метрам мідних труб. Пропан усередині мідних труб одержує енергію з повітря навколишнього середовища. Як вказано в одному із розділів техпаспорту, випарник не має частин, що рухаються (тобто вентилятора), і не вимагає відтавання [2].

Інформація від експлуатаційників про роботу ТН Octorus вкрай негативна. Один із інсталяторів вказує, що значним недоліком Octorus є намерзання льоду і перекривання доступу повітря до поверхні випарника від температури $+10^{\circ}\text{C}$ і нижче [4]. Приводиться також залежність COP від температури зовнішнього повітря для Латвії (рис.3).

Енергетичний паркан [3] представляє собою первинний контур ТН у вигляді регістру із поліетиленових труб, 2/3 висоти якого знаходяться на відкритому повітрі, а 1/3 заглиблена в землю. Довжина регістру залежить від теплового навантаження первинного контуру.

Щоб уникнути необхідності вмикати додаткове опалення в особливо холодні дні, до паркану підключається підземний трубний колектор, укладений в траншею (рис.4). Наповнена піскомабо базальтом, ця траншея зберігає тепло для ночі та холодних днів.

Існує варіант заповнення траншеї водою. При замерзанні води виділяється кристалізаційне тепло, яке також подається в контур опалення [5].

3. Виділення не розв'язаних раніше частин загальної проблеми. Отже, головний напрямок всіх пошуків – збереження номінальної COP ТН при змен-

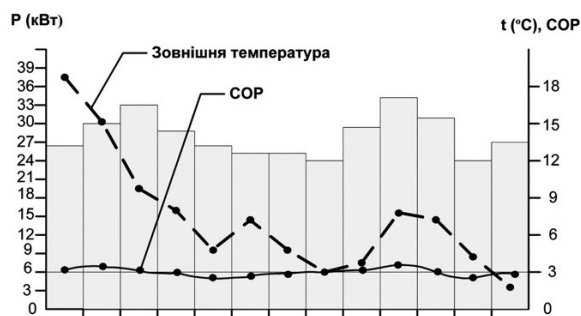


Рис. 3 Залежність COP ТН Octorus від температури зовнішнього повітря [4]

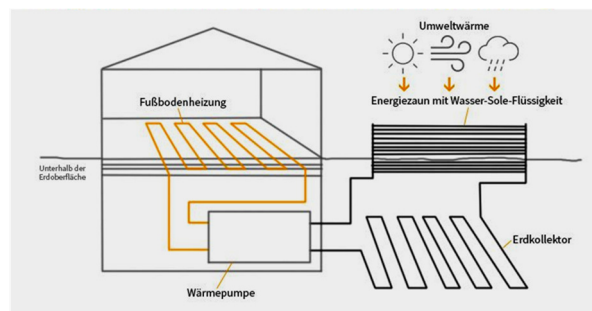


Рис. 4 Принципова схема системи опалення на основі технології Energiezaun [7]

Таблиця 1. Середньодобові параметри повітря в Одесі впродовж опалювального періоду

Місяць	10	11	12	1	2	3	4
Температура, °C	11.3	5.8	1.1	-1.3	-0.6	2.9	9.2
Відносна вологість, %	76	82	83	82	81	79	75
Точка роси, °C	7.1	2.5	0.3	-3.2	-2.1	0.5	5.2
Темпер розсолу(труби) при $\Delta t = 5K$	6.3	0.8	-3.9	-6.3	-5.6	-2.1	4.2

шенні температури повітря. MitsubishiElectric ілюструє (рис. 1), як за температур $< + 5^{\circ}C$ для збереження теплопродуктивності необхідно збільшувати витрати енергії, жертвуючи величиною COP.

Аналіз роботи повітряних ТН показує, що в умовах м. Одеси обмерзання випарника матиме місце впродовж більшої частини опалювального періоду (табл. 1).

Як видно із таблиці, обмерзання труб енергетичного паркану спостерігатиметься впродовж чотирьох місяців – з грудня по березень включно, коли температура труби буде від’ємною і нижчою, ніж температура точки роси повітря. Очевидно, що режим відтавання також призводить до зменшення теплопродуктивності.

Суперечливі дані містить технічний паспорт ТН Octopus[2]. З одного боку, вказано, що ТН не потребує відтавання, а з іншого – робота тільки при температурах зовнішнього повітря вище $+ 10^{\circ}C$.

В результаті за даними інсталяторів взимку ТН Octopus працює як електрокотел (в комплект ТН входить електронагрівальна вставка потужністю 6-12 кВт).

Таким чином конструкція випарника з плавниковими ребрами і вільною конвекцією повітря нічим не виправдана. Обмерзання випарника, низьке значення його питомої поверхні ($29,7 \text{ м}^2/\text{м}^3$ у ТН Octopus проти $124,3 \text{ м}^2/\text{м}^3$ у ZUBADAN INVERTER рівної теплопродуктивності) та вартість монтажу (фундамент під випарник (рис.2), траншея до нього, мідні труби для холодильного агенту) робить недоцільним використання цієї конструкції.

На цьому тлі вигідно виділяється технологія Energiezaun [3,4]. Енергетичний паркан поглинає навколишнє тепло від сонця, повітря та води. Накопичуючи енергію, він використовує її для нагрівання теплоносія. Тепло відводиться в підземну частину паркану, що дозволяє експлуатувати систему вночі і особливо в холодні та похмурі дні (температура землі вища, ніж у зовнішнього повітря[5]). Як тільки температура зовнішнього повітря підвищується, наземний паркан отримує енергію з навколишнього середовища і, таким чином, відновлює потенціал підземної частини. Її глибина залежить від висоти енергетичного паркану і повинна бути не менше $1/3$ його висоти (максимум 1 м) [6]). На відміну від ґрунтових колекторів, які за сезон охолоджують ґрунт, теплоакумулююча здатність підземної частини паркану постійно оновлюється. Тому на установку паркану не потрібен дозвіл природоохоронної інспекції.

Через асиміляцію сонячної енергії та теплоти конденсації водяної пари (утворення інію) система може бути значно економічнішою, ніж тепловий насос повітря-вода, оскільки останній використовує тільки температуру повітря, яке є значно холоднішим джерелом.

Один із виробників [3] заявляє, що технологія Energiezaun дозволяє використовувати систему опалення з найвищим рівнем ефективності без необхідності вмикати додаткове, витратне джерело тепла в особливо холодні дні. Йому суперечить [7], який засвідчує, що взимку, коли зовнішні температури низькі, щоб не встановлювати додаткове джерело тепла, енергетичний паркандооснащується траншейним теплообмінником (ТТ) (рис. 4).

Потребує дослідження шаг труб в траншейному колекторі енергетичного паркану. Очевидно, що теплообмін ґрунт – труба в траншейному теплообміннику (ТТ) енергопаркану від різняється від теплообміну в горизонтальному ґрунтовому колекторі (ГК) геотермального ТН.

Якщо в ТТ регенерація ґрунту, який прилягає до труби (активного шару), відбувається щодоби (вдень, коли в ґрунт надходить тепло інсоляції від надземної частини енергопаркану), то в геотермальних ТН з горизонтальним колектором регенерація проходить після закінчення опалювального сезону і потребує півроку. Тому шаг між трубами в траншейному теплообміннику може бути меншим, ніж в ГК.

В одному із експериментів для поодинокі труби за короточасних режимів експлуатації встановлено, що час повернення системи в початковий стан у разі кількох годинного та добового режимів експлуатації складає 1...2 години [8]. Відмічається також, що умовний коефіцієнт теплообміну між ґрунтом і поодинокі трубою лежить в межах 17.6 – 31.9 Вт/(м² · К), а розміри активного шару ґрунту коливаються від 0.015 до 0.15 м.

Фірма Viessmannу вказівках до проектування горизонтальних колекторів [9] рекомендує шаг труб 0.3 м. Але точно така тепловіддача має місце і при шагу 0.1 м (рис.5).

Рекомендації приведені для експлуатації впродовж 1800 – 2400 годин за сезон (табл. 2). Очевидно, що

Таблиця 2. Тепловіддача ґрунту для горизонтальних колекторів [9]

Тип ґрунту	Тепловіддача, Вт/м ²	
	1800 год	2400 год
Сухий	10	8
Вологий	20 – 30	16 – 24

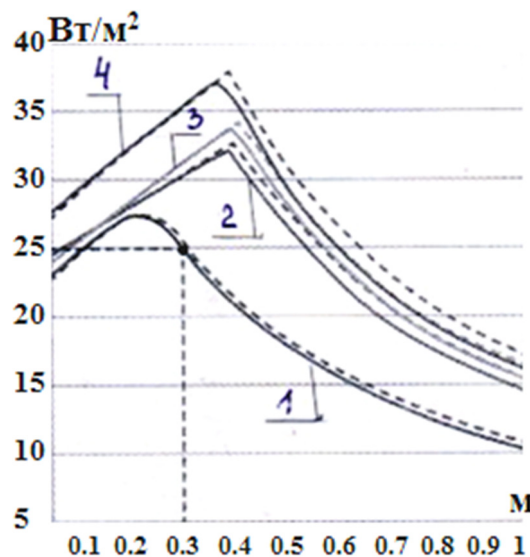


Рис. 5. Залежність максимальної тепловіддачі, Вт/м², від типу ґрунту і шагу між трубами: 1 – пісок; 2 – глина; 3 – іл; 4 – піщаник. Суцільна лінія – D 20, пунктирна – D 25

при добовому або напівдобовому режиму експлуатації шаг може бути зменшений до 0.1 м.

Рекомендації фірм-виробників енергетичних парканів не мають конкретної прив'язки до умов, за яких вони отримані, і тому використовувати їх можливо лише орієнтовно (наприклад, [3]: підземна частина енергетичного паркану глибиною 0,5 м та площею 7,5 м² забезпечує теплову потужність 1 кВт).

Очевидно, що проблема потребує багатофакторного експериментального дослідження.

4. Постановка завдання. Поставлено задачу для умов м. Одеси розрахувати первинний контур повітряного ТН з використанням технології Energiezaun. Необхідно визначити поверхню трубного регістру і встановити, чи достатньою є теплоакумуюча здатність ґрунтової траншеї, тобто чи є потреба в додатковому джерелі тепла.

5. Основний матеріал і результати. Розрахунок проведемо для теплового навантаження 1 кВт. Діаметр труби паркану $d_{\text{тр}} = 20 \times 2$ мм, довжина труби $l = 14$ м (секція паркану в [3]). Швидкість теплоносія (водний розчин пропіленгліколю з температурою замерзання $t_{\text{зам}} = -10^\circ\text{C}$) приймаємо:

Режим течії ($v_{\text{ТН}} = 0.5$ м/с) є ламінарним: $Re_{\text{ТН}} = \frac{v_{\text{ТН}} \cdot d_{\text{тр}}}{\nu_{\text{ТН}}} = 1333$. Для ламінарного режиму інтенсивність теплопередачі визначається залежністю [10]:

$$Nu_{\text{ТН}} = 1,55 \left(\frac{Re_{\text{ТН}} \cdot Pr_{\text{ТН}}}{\frac{l}{d_{\text{тр}}}} \right)^{\frac{1}{3}} \left[1 + 0,01 \left(\frac{Re_{\text{ТН}}}{\frac{l}{d_{\text{тр}}}} \right)^{\frac{2}{3}} \right] = 6.64,$$

де $Pr_{\text{ТН}} = \frac{\mu_{\text{ТН}} \cdot c_p}{\lambda_{\text{ТН}}} = 52$.

Звідси коефіцієнт тепловіддачі дорівнюватиме $\alpha_{\text{ТН}} = \frac{Nu_{\text{ТН}} \cdot \lambda_{\text{ТН}}}{d_{\text{тр}}} = 195$ Вт/м²К.

Тепловіддача зовні відповідає крапельній конденсації на горизонтальній трубі [11]:

$$\alpha_{\text{зов}} = 0,728 \frac{A}{\sqrt[4]{d_{\text{з.тр}} \cdot \Delta t}}, \quad A = \sqrt[4]{\frac{\lambda^3 \cdot r \cdot q(\rho' - \rho'')}{\nu}}.$$

Прийmemo температуру поверхні труби, на якій відбувається крапельна конденсація, 0°C . Тут $\lambda' = 0.56$ Вт/м · К; $\rho' = 999.9 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$; $\nu' = 1.789 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$; $\rho'' = 0.00485 \text{ кг/м}^3$; $r = 2501$ кДж/кг. Тоді $A = 1246$ і $\alpha_{\text{зов}} = 1613$ Вт/м²К.

Коефіцієнт теплопередачі:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{\text{зов}}} + \frac{\delta_{\text{тр}}}{\lambda_{\text{тр}}} + \frac{1}{\alpha_{\text{ТН}}}} = 87.5 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$$

Поверхня теплообміну становитиме $F = \frac{Q_0}{k \cdot \Delta t}$. Для питомої холодопродуктивності $Q_0 = 1$ кВт і температурного напору $\Delta t = 5$ К маємо поверхню: $F_{\text{пит}} = 2.29 \text{ м}^2$. Їй відповідає довжина труби $l_{\text{пит}} = \frac{F_{\text{пит}}}{f_{\text{пм}}} = 36.3 \text{ м/кВт}$.

Для теплового навантаження $Q=11.5$ кВті холодопродуктивності $Q_o = 9.0$ кВт довжина труб паркану буде:

$$L = Q_o \cdot l_{\text{пит}} = 326.7 \text{ м}$$

Якщо секція паркану має довжину 14 м, то кількість труб в секції становить $n = 23$ труби. При висоті паркану $H = 1.5$ м крок між трубами дорівнюватиме $s = H/n = 65$ мм.

Шар інію, що утворився, збільшує поверхню теплопередачі, створює додаткову шорсткість поверхні, і коефіцієнт теплопередачі зростає.

При подальшому зростанні інію збільшується створюваний ним додатковий опір теплопередачі, і коефіцієнт теплопередачі знижується. Залежність коефіцієнту теплопередачі від товщини шару інію щоразу треба встановлювати експериментально [12].



Рис. 6 Надземна частина енергетичного паркану

Висновки. Як видно, $Q_1 > Q_o$. Отже, система опалення з крижаним акумулятором тепла здатна працювати в моновалентному режимі. На випадок пікових тепловантажень, коли температура зовнішнього повітря буває нижчою за середньомісячну (таке трапляється кожні 12 років), буферна ємність системи комплектується електронагрівальною вставкою

Література:

1. <https://www.mitsubishi-aircon.ua>.
2. Техпаспорт Octopus - OctopusABEnergi. Box 161. 243 23 Höör, Sverige (Швеція)
3. Hautec_2021_01_08_Energiezaun_Aufstellung: www.hautec.eu
4. https://www.tab.de/artikel/tab_Energiezaun_1822594.html
5. <https://www.pressebox.de/pressemitteilung/schlemmer-gmbh/Schlemmer-Energiezaun-zu-100-Prozent-effizient/boxid/617180>
6. https://www.tab.de/artikel/tab_Energiezaun_1822594.html
7. <https://www.kesselheld.de/energiezaun/>
8. Пуховий І. І. Експериментальні дослідження теплообміну з ґрунтом в ґрунтових колекторах – Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2010. – № 3, С. 60 – 63
9. Руководство по проектированию Viessmann 2012.
10. Теплообменные аппараты холодильных установок / Г.Н. Данилова, С.Н. Богданов, О.П. Иванов и др.; Под общ. ред. д-ра техн. наук Г. Н. Даниловой. – Л.: Машиностроение. Ленингр. Отд-ние, 1986. – 303 с.
11. Михеев М.А., Михеева И.М. Основы теплопередачи. М., «Энергия», 1977. – 344 с.
12. <https://www.activestudy.info/sistemy-otivaniya-vozduxoxladitelej>

Demyanenko Y.I., Glauberman M.A.

Variants of design solutions for the primary circuit of air-to-water heat pumps for heat supply schemes of private residential buildings

SUMMARY

The article discusses options for arranging the primary circuit of air-to-water heat pumps. From the point of view of capital costs and construction time, the air-to-water heat pump is the most profitable. However, it has a significant drawback: a drop in heat output when the outside air temperature decreases, precisely when the need for heat increases. To cover peak heat loads, the heating system is equipped with a redundant heat source - usually an electric heating unit.

The search for ways to eliminate or significantly reduce the dependence of the heat output of air heaters on the outside air temperature is represented by three variants of the evaporator design of an air-to-water heat pump: with a 'classical' heat exchanger in the form of copper tubes with aluminium fins and forced air movement by means of a fan; with a vertical copper-tube heat exchanger with aluminium fins and free air movement - Octopus; and with a heat exchanger in the form of a manor fence - a single-row pipe regime made of polyethylene pipes (German technology Energiezaun).

Calculations of the surface of the energy fence for a residential building in Odesa are presented.

Key words: *evaporator of the air-to-water heat pump, primary circuit of the heat pump, copper pipes with aluminium plate fins, copper pipes with aluminium fin fins, energy fence.*

УДК 536.6:537.9:579.69

Лисенков Е.А.

Чорноморський національний університет імені Петра Могили, Миколаїв,
E-mail: ealysenkov@ukr.net

Мікроструктура та теплофізичні властивості полімерних нанокомпозитів на основі полімолочної кислоти та вуглецевих нанотрубок

Використовуючи методи оптичної мікроскопії та диференціальної сканувальної калориметрії було досліджено мікроструктуру та теплофізичні властивості полімерних нанокомпозитних систем на основі полімолочної кислоти та вуглецевих нанотрубок. З даних оптичної мікроскопії було виявлено, що при вмісті 0,5 % нанотрубок у системі спостерігається перколяційний перехід, при якому кластери з нанотрубок пронизують весь об'єм матеріалу. На основі калориметричних досліджень показано, що температури плавлення, холодної кристалізації та склування, а також ступінь кристалічності стрибкоподібно зростають при склуванні набувають мінімальних значень при вмісті наповнювача рівному 0,5 %. Саме поверхні нанотрубок має вирішальний вплив на теплофізичні характеристики досліджуваних нанокомпозитів. Максимально розвинена поверхня наповнювача, яка має місце при формуванні перколяційного кластера, утруднює процеси руху макромолекул та перешкоджає формуванню ними кристалічних структур.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, полімерні нанокомпозити, фрактальні структури, теплофізичні властивості, ступінь кристалічності.

Полімерні нанокомпозити, які містять вуглецеві нанотрубки (ВНТ), мають широкі перспективи застосування в багатьох галузях науки та техніки завдяки своїм винятковим властивостям, таким як легкість, висока питома міцність, високе співвідношення сторін і висока питома жорсткість [1]. Введення ВНТ до складу полімерних систем дозволяє створювати матеріали із унікальними фізико-механічними властивостями. Поліпшення властивостей відбувається завдяки формуванню всередині матеріалу структурної сітки з нанонаповнювача, яка пронизує весь його об'єм.

Науковці, які працюють в області створення полімерних композитів працюють з різними полімерними матеріалами, починаючи від термопластів і закінчуючи еластомерами, використовуючи як природні, так і синтетичні полімерні матриці [2, 3]. Протягом останніх десятиліть підвищення екологічної обізнаності та посилення ресурсної кризи спонукали дослідників до розробки полімерів, які біологічно розкладаються, отриманих із відновлюваних ресурсів, на відміну від полімерів на основі нафти [4]. Серед цих полімерів на біологічній основі полімолочна кислота (полілактид) (ПМК) вважається одним із найбільш перспективних кандидатів через задовільну механічну міцність, здатність до біологічного розкладання та легку обробку. В основному області застосування ПМК обмежуються упаковками, філаментами для 3D друку тощо [5]. Щоб розширити сферу застосування ПМК, характеристики (наприклад, міцність, термостійкість) необхідно покращити. З іншого боку, розробка функціональних ком-

позитів на основі ПМК також надає більше можливостей для застосування ПМК.

Постановка задачі. Одним із найпоширеніших методів модифікації ПМК є введення в матрицю вуглецевих нанотрубок, які можуть реалізувати покращення характеристик і водночас надати композитам певні функції. Так, авторами праці [6] було охарактеризовано механічні властивості матеріалів на основі ПМК та ВНТ шляхом їх дослідження на розтяг. Введення ВНТ до складу полімерної матриці у кількості 5 % привело до зростання модуля Юнга на 30%. Однак, автори відмітили, що введення ВНТ приводить також до зниження міцності на розрив і загальної в'язкості отриманих матеріалів. Окрім механічних властивостей були проведені дослідження мікроструктури систем ПМК-ВНТ. У результаті досліджень процесів кристалізації встановлено, що ВНТ виступають в ролі зародкоутворюючих агентів і прискорюють нуклеацію при невеликому їх наповненні. У той же час спостерігається пригнічення росту сферолітів через рівномірний розподіл частинок наповнювача та їх гарну сумісність з матрицею [7]. Дослідження систем ПМК-ВНТ мають практичне застосування. Так, Бортолі та ін. виготовляли філаменти на основі ПМК-ВНТ та встановили, що при введенні 1 % ВНТ, як термічні, так і механічні властивості нанокompозитів, надрукованих на 3D-принтері, значно покращилися [8]. Також було відзначено, що використання цих нанокompозитів може бути перспективним для виробництва деталей за допомогою 3D друку.

Загалом гібридні матеріали на основі вуглецевих нанотрубок і полімолочної кислоти продемонстрували покращені властивості та потенційні можливості застосування в багатьох галузях. Однак ВНТ зазвичай агломерують через силу Ван-дер-Ваальса [9]; їх надзвичайно важко диспергувати та вирівнювати в полімерній матриці, що призводить до багатьох дефектних ділянок у композитах і обмежує ефективність ВНТ. Незважаючи на те, що було досліджено багато методів для покращення продуктивності нанотрубок у полімерних матрицях, не існує універсального методу. Таким чином, однією з важливих проблем при розробці високоефективних нанокompозитів на основі ПМК та ВНТ є підвищення рівня розподілу наповнювача у матриці та вивчення їх властивостей.

Тому метою даної роботи було вивчення впливу вуглецевих нанотрубок на мікроструктурні та теплофізичні характеристики полімерних нанокompозитів на основі полімолочної кислоти, приготованих поєднанням методів розчинення та ультразвукового диспергування.

Експериментальна частина. Полімолочна кислота (ПМК), виробництва компанії DevilDesign (Польща), була обрана полімерною матрицею. При $T = 20$ °С ПМК є твердою речовиною з густиною $\rho = 1250 \text{ кг/м}^3$. Перед використанням полімер зневоднювали нагріванням протягом чотирьох годин при 80 °С.

Багатошарові ВНТ виробництва ВАТ «Спецмаш» (Україна) виготовлені з етилену методом хімічного осадження парів. Вміст мінеральних домішок складав не більше 0.1%. На рис. 1 приведені мікрофотографії вуглецевих нанотрубок, які були використані у роботі, отримані за допомогою просвічуючого елек-

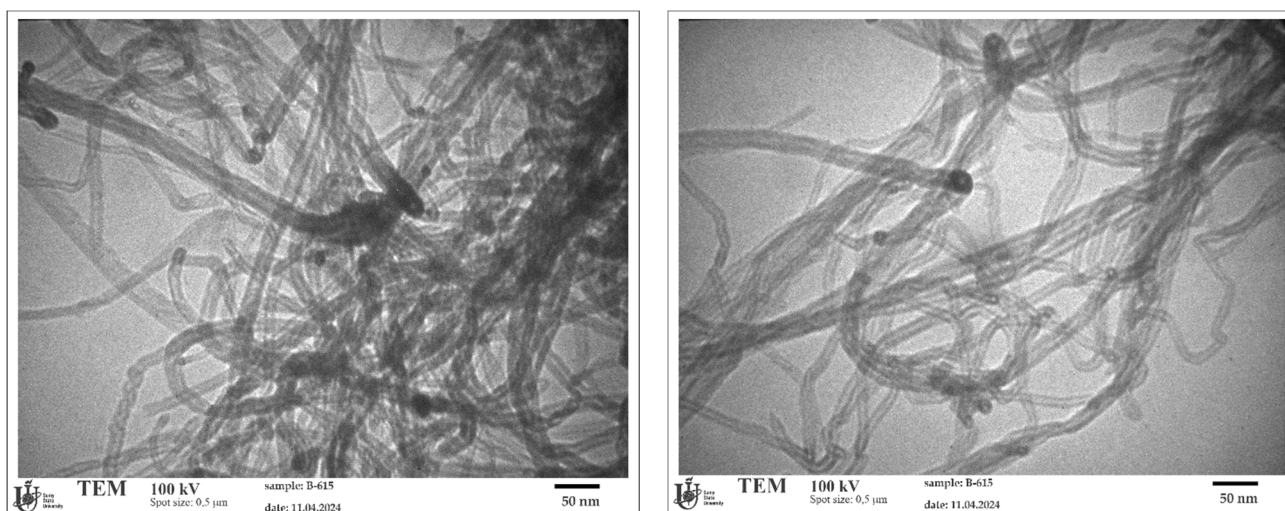


Рис. 1. Фотографії вуглецевих нанотрубок.

тронного мікроскопа. За даними виробника, питома поверхня – $190 \text{ м}^2/\text{г}$, зовнішній діаметр – 15 нм , довжина $(5 \div 10) \text{ мкм}$, аспектне відношення $L/d \approx 250 \pm 170$, а густина ВНТ становить $\rho = 2045 \text{ кг/м}^3$.

Для приготування матеріалів для дослідження полімер розчиняли у суміші розчинників диметилсульфоксиду та диметилацетаміду (1:1). При цьому отримували 10 % полімерний розчин. Нанокompозити готували методом ультразвукового змішування у розчині полімеру за допомогою ультразвукового диспергатора УЗД А-650 (Україна). Диспергація тривала неперервно протягом 5 хв на частоті 22 кГц, потужність ультразвуку становила 300 Вт. Вміст ВНТ варіювали у межах $(0.1 \div 1.5) \text{ мас. \%}$. (далі %). Після ультразвукової обробки отриману суміш виливали на скляну поверхню та сушили до повного видалення розчинників при температурі $80\text{-}100^\circ\text{C}$.

Мікрознімки систем полімер-ВНТ „на просвіт” були отримані з використанням оптичного мікроскопа Sigeta, обладнаного цифровим відео окуляром DMC-800 і системою обробки зображення. Досліджувані зразки поміщали у скляну комірку, товщиною 80 мкм . Фрактальність композитів характеризували шляхом аналізу бінарних (чорно-білих) двовимірних зображень за допомогою програми ImageJ v1.41.

Теплофізичні дослідження проводили в сухій атмосфері азоту в інтервалі температур від 30°C до 180°C при швидкості нагрівання 5°C/хв методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) з використанням калориметра DSC-60 Plus (Shimadzu).

Результати та обговорення. Для вивчення впливу вуглецевих нанотрубок на формування та кінцеві властивості полімерних нанокompозитів на основі полімолочної кислоти проводили дослідження мікроструктурних особливостей та теплофізичних характеристик.

Особливості мікроструктури систем ПМК-ВНТ. У полімерних нанокompозитах, які містять ВНТ, зі збільшенням вмісту наповнювача, взаємодія між індивідуальними нанотрубками стає сильнішою за взаємодію полімер-ВНТ. У результаті цього, у таких системах, при деякій пороговій концентрації ВНТ

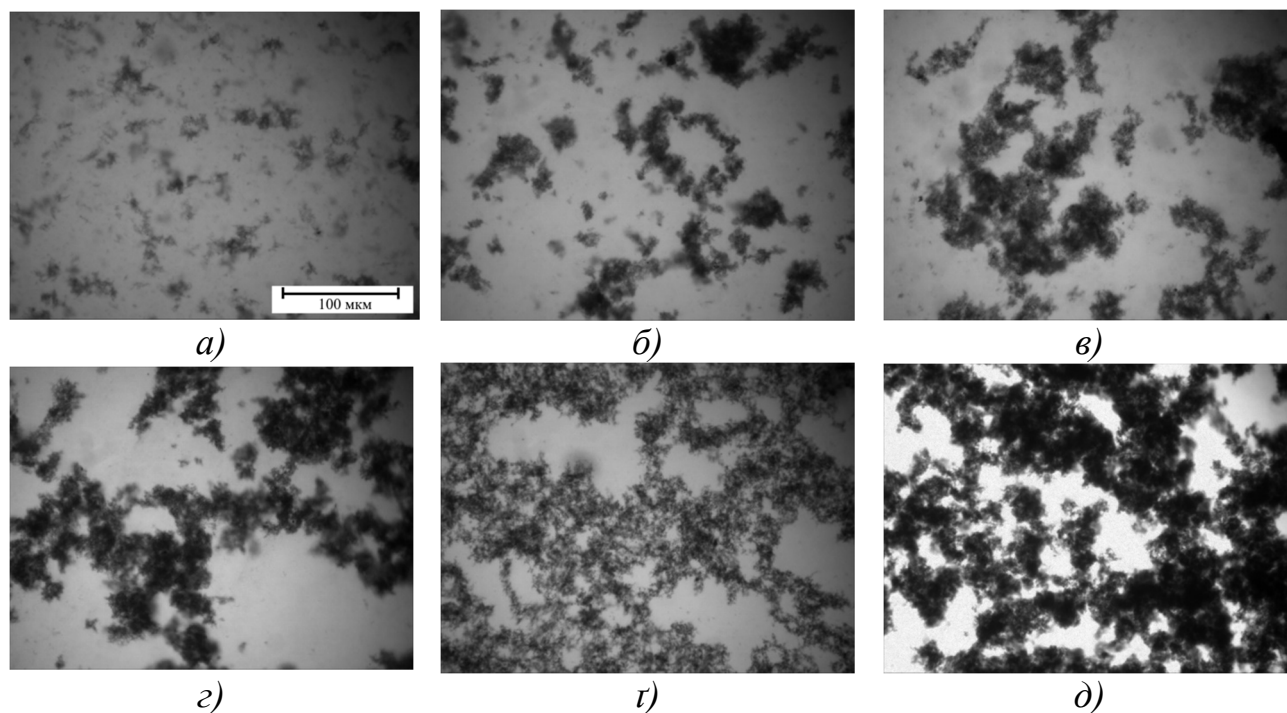


Рис. 2. Мікрофотографії системи на основі ПМК та ВНТ при збільшенні $\times 100$.
Вміст нанотрубок: а) 0.1 %; б) 0.25 %; в) 0.5 %; г) 0.75 %; ґ) 1.0 %; д) 1.5 %.

спостерігається структурний перколяційний перехід. При цьому ВНТ, або їх агрегати, утворюють сітку, яка пронизує весь об'єм досліджуваного матеріалу. На рис. 2. приведені мікроскопічні зображення нанокомпозитів на основі ПМК з різними концентраціями ВНТ у діапазоні від 0.1 % до 1.5 %. З рис. 2 видно, що при вмісті ВНТ до порогу перколяції ($C_{ВНТ} = 0.1\text{--}0.25\%$), нанотрубки утворюють поодинокі кластери, які не з'єднуються між собою. При концентраціях поблизу порогу перколяції ($C_{ВНТ}^c \approx 0.5\%$), ВНТ починають формувати великі агрегати. При досягненні перколяційної концентрації, утворюється неперервний перколяційний кластер. При концентраціях більших за $C_{ВНТ}^c$ ($C_{ВНТ} = 0.75\text{--}1.5\%$), кластери ВНТ починають рости, утворюючи все більше неперервних провідних каналів (перколяційну сітку). Таке низьке значення порогу перколяції є типовим для систем полімер-ВНТ та пояснюється екстремально високим аспектним відношенням, $r = l/d$ ($r \approx 100\text{--}1000$) [10].

Однією із кластичних характеристик структурування наночастинок у полімерній матриці є фрактальна розмірність, яка описує фрактальні структури на основі кількісної оцінки їх складності. Із мікроскопічних знімків можна оцінити фрактальну розмірність d_f , яка, по суті, відображає морфологію кластерів із ВНТ у двовимірній проекції. Фрактальна розмірність d_f була розрахована шляхом підрахунку числа комірок, необхідних для покриття периметру агрегатів N від розміру комірки L [11]:

$$N \propto L^{d_f}. \quad (1)$$

Для оцінки фрактальної розмірності всі зображення переводили у бінарний (чорно-білий) формат. Залежність фрактальної розмірності від вмісту ВНТ у системі приведено на рис. 3. З рис. 3 видно, що зі збільшенням ВНТ у системі

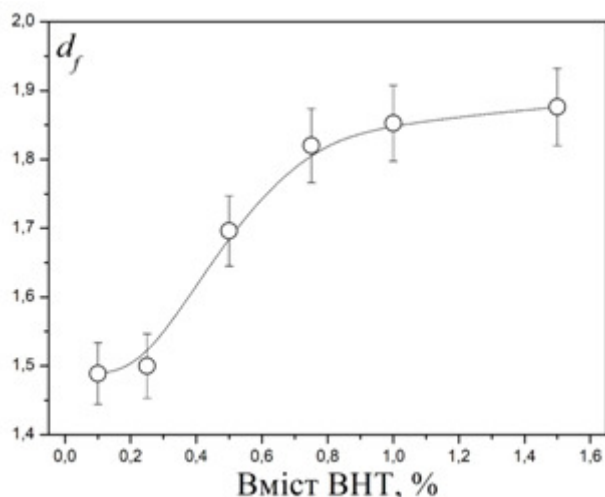


Рис. 3. Залежність фрактальної розмірності від вмісту ВНТ для систем на основі ПМК .

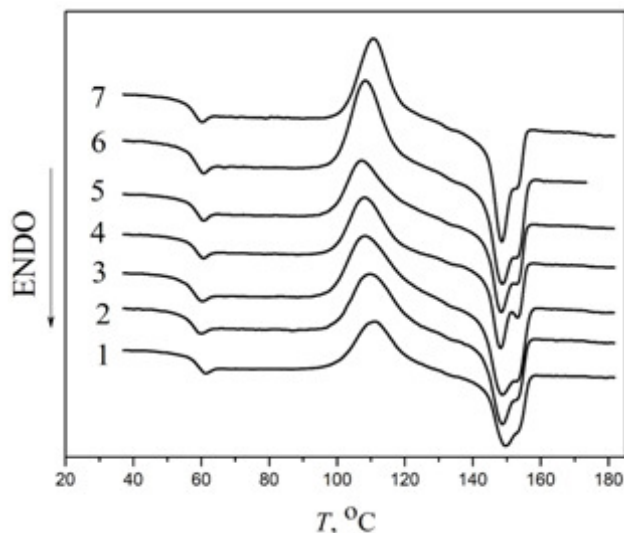


Рис. 4. Криві диференціально сканувальної калориметрії для полімерних нанокомпозитів на основі ПМК та ВНТ. Вміст наповнювача: 1 – 0%; 2 – 0.1%; 3 – 0.25%; 4 – 0.5%; 5 – 0.75%; 6 – 1%; 7 – 1.5%.

відбувається немонотонне зростання d_f . Така схожа поведінка також спостерігалася для різного типу систем, наповнених нанотрубками, наприклад, ПЕГ-1000-ВНТ [12] та гліцерин-ВНТ [13]. Значення d_f лежить у межах від 1 (випадок лінійних агрегатів) та 2 (випадок щільних агрегатів). Для переходу до фрактальної розмірності тривимірних агрегатів можна скористатися наступною формулою [11]:

$$d_f^3 = d_f^2 + 1, \quad (2)$$

де d_f^3 – фрактальна розмірність тривимірних агрегатів, d_f^2 – фрактальна розмірність двовимірних агрегатів.

З рис. 3, видно що найбільш інтенсивне зростання фрактальної розмірності спостерігається в області порогу перколяції для системи ПМК-ВНТ. При цій концентрації утворюється перколяційний кластер, який, при збільшенні кількості ВНТ у системі, ущільнюється, при цьому значення d_f зростає до 1,88. При цьому поверхня агрегатів із ВНТ змінюється із гладкої до звивистої та шорсткої, що добре корелює із результатами оптичної мікроскопії, приведених на рис. 2.

Теплофізичні характеристики системи ПМК-ВНТ. Введення нанорозмірного наповнювача полімерну матрицю значно впливає на її функціональні характеристики, зокрема на теплофізичні властивості. На рис. 4 представлені дані диференціальної сканувальної калориметрії для полімерних нанокомпозитів на основі ПМКу температурному інтервалі від 30 до 180°C.

Для всіх нанокомпозитів на кривих ДСК спостерігається три температурних переходи: склування, холодна кристалізація та плавлення. Процес розсклування

Таблиця 1.

Теплофізичні характеристики нанокompозитів на основі ПМК та ВНТ.

Вміст ВНТ	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p, \text{Дж/Г}\cdot^\circ\text{C}$	$\Delta H_g, \text{Дж/Г}$	$T_{cc}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc}, \text{Дж/Г}$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m, \text{Дж/Г}$	$\chi, \%$
0	57.58	0.50	0.49	110.9	23.9	149.6	22.3	25.6
0.1	56.5	0.48	0.39	109.7	20.6	148.7	21.4	24.0
0.25	56.1	0.46	0.54	108.2	24.1	148.7	22.0	23.6
0.5	57.4	0.45	0.43	108.1	22.6	148.1	22.6	23.2
0.75	57.3	0.48	0.60	107.2	22.3	148.4	21.4	23.0
1.0	57.0	0.51	0.41	108.3	23.5	148.7	20.7	24.4
1.5	56.5	0.54	0.66	110.6	24.1	148.9	22.5	24.1

відбувається в температурному інтервалі 55 – 60°C. Інтенсивні екзотермічні максимуми в області температур від 100 до 125°C вказують на утворення кристалічної фази ПМК після розсклування (холодна кристалізація). Також на рис. 4 в інтервалі температур від 140 до 160 °C проявляються ендотермічні максимуми, які вказують на плавлення кристалів ПМК. Значення основних теплофізичних характеристик, що були визначені за допомогою методу ДСК, наведені у табл.1.

Різний вміст наповнювача значно впливає на характеристики температурних переходів нанокompозитних систем. На рис. 5 приведено залежність температури склування від вмісту ВНТ у системі на основі ПМК.

З рис. 5 видно, що температура склування змінюється зі збільшенням вмісту нанотрубок у системі та проявляє екстремальну поведінку. Вона поступово знижується, досягаючи мінімуму при вмісті 0.5 % ВНТ у системі, після чого поступово зростає. Нелінійною також є поведінка стрибка теплоємності при склуванні. Це параметр різко спадає до наповнення 0.5 %, а потім зростає. Отже,

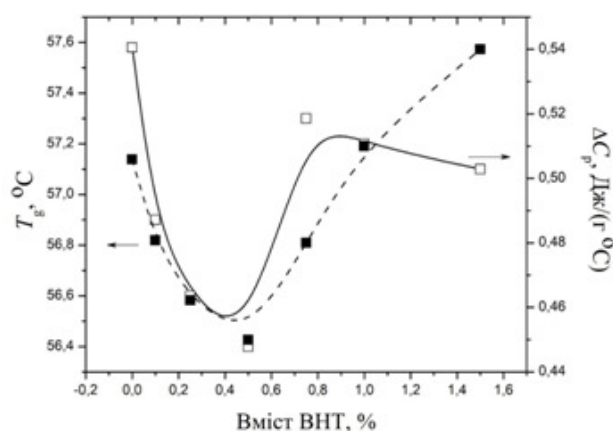


Рис. 5. Залежності температури склування та стрибка теплоємності при склуванні від вмісту ВНТ для нанокompозитів на основі ПМК

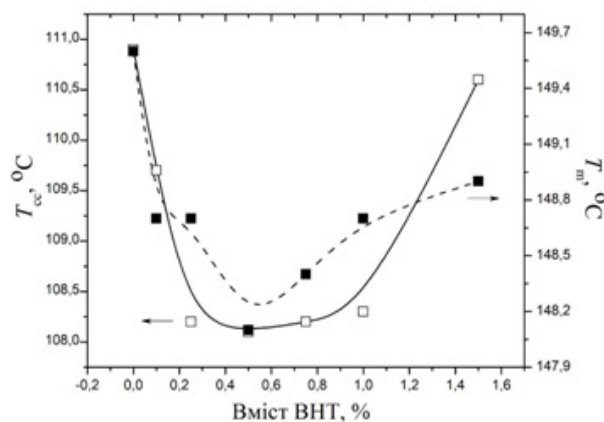


Рис. 6. Залежності температур холодної кристалізації та плавлення від вмісту ВНТ для нанокompозитів на основі ПМК.

зі збільшенням вмісту ВНТ зростає загальна площа поверхні наповнювача у полімерному нанокompозиті, що значно впливає на кооперативний рух макромолекул ПМК. При досягненні порогу перколяції (за даними мікроскопії поріг перколяції становить 0,5 %) частинки наповнювача утворюють кластери з найбільшою поверхнею. Після зростання вмісту нанотрубок у системі утворюються агрегати, що приводить до зменшення площі поверхні наповнювача. Це приводить до зміни температури склування та стрибка теплоємності при склуванні.

На рис. 6 наведено також залежність температур холодної кристалізації та плавлення для нанокompозитів ПМК-ВНТ від вмісту наповнювача. Зміна температур фазових переходів аналогічна до зміни характеристик склування. Температури плавлення та холодної кристалізації проявляють екстремальну поведінку залежно від вмісту ВНТ. Їх мінімальне значення спостерігається в інтервалі концентрацій наповнювача від 0,25 до 0,75 %. Саме у цій області концентрацій наповнювача за даними мікроскопії утворюється перколяційний кластер та має місце структурний перехід. При невеликому вмісту наповнювача, розвинена поверхня ВНТ утруднює процеси формування кристалітів. При цьому кристаліти утворюються більш дефектними та меншого розміру на плавлення яких затрачається менше енергії. Саме тому температура плавлення знижується. При формуванні агрегатів з ВНТ (високий вміст наповнювача) площа контакту матриця-наповнювач зменшується, що приводить до формування більших кристалітів. Аналогічний ефект спостерігали автори роботи [14] для системи олігоетилєнєліколь-вуглецеві нанотрубки.

Зміна характеру фрактальної агрегації нанотрубок при зміні їх вмісту у полімерній матриці значно відображається на її структурі. Такі зміни можна спостерігати за змінами площ максимумів плавлення та холодної кристалізації досліджуваних нанокompозитів. Із даних ДСК за площами максимумів можна визначити ступінь кристалічності системи за наступною формулою:

$$\chi = (\Delta H_m / \Delta H_{m,c}) * 100 \% , \quad (3)$$

де ΔH_m – експериментально отримана ентальпія плавлення, а $\Delta H_{m,c}$ – ентальпія плавлення 100% кристалічного полімеру (для ПМК $\Delta H_{m,c} = 93 \text{ Дж/г}$ [15]).

У табл. 1 приведені значення ступеня кристалічності при різному вмісті ВНТ у системі. З таблиці видно, що, аналогічно до інших теплофізичних характеристик, зі збільшенням вмісту наповнювача ступінь кристалічності починає зменшуватись і досягає мінімуму при вмісті 0,5-0,75 %. Це пояснюється максимальним розподілом нанотрубок у полімерній матриці, що приводить до подавлення кристалізації матриці ПМК. При подальшому збільшенні вмісту ВНТ, ступінь кристалічності починає зростати, що корелює з поведінкою інших досліджуваних параметрів.

Висновки. У роботі проведено дослідження мікроструктурних та теплофізичних характеристик нанокompозитів на основі ПМК та вуглецевих нанотрубок, приготованих поєднанням методів розчинення та ультразвукової диспергації. Виявлено, що вміст наповнювача впливає як на структурні так і на теплофізичні характеристики досліджуваних систем. За результатами оптичної мікроскопії було встановлено, що нанотрубки інтенсивно агрегують у полімерній мат-

риці. При цьому у досліджуваних системах спостерігається перколяційний перехід при введенні 0,5 % наповнювача. Саме тому при такому значенні вмісту ВНТ спостерігаються екстремальні значення як структурних (ступінь кристалічності) так і теплофізичних (температури холодної кристалізації, плавлення та склування) характеристик досліджуваних нанокомпозитів. При невисокому вмісту наповнювача (до порогу перколяції) площа його поверхні, яка здатна взаємодіяти із макромолекулами ПМК є великою. Розвинена поверхня нанонаповнювача блокує процеси вільного руху макромолекул та створює перешкоди для їх укладання у кристалічні структури. Завдяки цьому процесу ступінь кристалічності досліджуваних нанокомпозитів значно знижується.

Отже, у роботі показано кореляцію між перколяційними процесами, які відбуваються при формуванні агрегатів із ВНТ та теплофізичними характеристиками полімерної матриці ПМК.

Література:

1. *Zheng H., Zhang W., Li B., et al.* Recent advances of interphases in carbon fiber-reinforced polymer composites: a review // *Compos. B Eng.* –2022. –Vol.233. –P. 109639.
2. *Arumugam S., Ju Y.* Carbon nanotubes reinforced with natural/synthetic polymers to mimic the extracellular matrices of bone – a review// *Mater. Today Chem.* – 2021. –Vol.20. – P. 100420.
3. *Farah S., Anderson D.G., Langer R.* Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications – a comprehensive review // *Adv. Drug Deliv. Rev.* – 2016. –Vol.107. –P. 367-392.
4. *Reddy M.M., Vivekanandhan S., Misra M., Bhatia S.K., Mohanty A.K.* Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities // *Prog Polym Sci.* –2013. –Vol.38(10). – P. 1653-1689.
5. *Yu B., Meng L., Fu S., Zhao Z., Liu Y., Wang K.* Morphology and internal structure control over PLA microspheres by compounding PLLA and PDLA and effects on drug release behavior// *Colloids Surf B.* – 2018. –Vol.172. –P. 105-112.
6. *Patanwala H.S., Hong D., Vora S.R., Bogner B., Ma A.W.K.* The Microstructure and Mechanical Properties of 3D Printed Carbon Nanotube-Polylactic Acid Composites // *Polymer Composites.* –2018. –Vol. 39, Is. S2. – P. E1060-E1071.
7. *Zhang, Q., Zhang, S.J.* Electrical Conductivity and Crystallization of Polylactic Acid Nanocomposites Containing Surfactant Modified Carbon Nanotubes // *Journal of Materials Science and Chemical Engineering.* –2022. –Vol.10. – P. 30-43.
8. *DeBortoli L.S., DeFarias R., Meza Lira D.Z., Schabbach L.M., Fredel M.C.* Functionalized carbon nanotubes for 3D-printed PLA-nanocomposites: Effects on thermal and mechanical properties// *Materials Today Communications.* –2022. – Vol.31. – P. 103402.
9. *Kumar S.* Investigating effect of CNT agglomeration in CNT/polymer nanocomposite using multiscale finite element method// *Mechanics of Materials.* –2023. – Vol. 183. – P. 104706.

10. *Lisunova M.O., Mamunya Ye.P., Lebovka N.I., Melezhyk A.V.* Percolation behaviour of ultrahigh molecular weight polyethylene/multi-walled carbon nanotubes composites // *Eur. Polym. J.* –2007. –Vol. 43, Is. 3. – P.43949–43958.
11. *Feder J.* Fractals. Springer Science & Business Media. – 2013. – P. 284.
12. *Lebovka N.I., Lysenkov E.A., Goncharuk A.I. et al.* Phase behaviour, microstructure, and percolation of poly(ethylene glycol) filled by multiwalled carbon nanotubes and organophilic montmorillonite // *J. Compos. Mater.* – 2011. –Vol. 45, No. 24. – P. 2555-2566.
13. *Melnyk I.A., Bulavin L.A., Hrapatyi S.V. et al.* Microstructure and physical properties of glycerol doped by oxidized multiwalled carbon nanotubes // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2015. – Т. 6. № 1. – С. 20-31.
14. *Лисенков Е.А., Гомза Ю.П., Давиденко В.В., Кленко В.В.* Структура та теплофізичні властивості систем на основі олігоетиленгліколю та анізотричних нанонаповнювачів // *Полімерний журнал.* – 2010. – Т. 32, №2. – С. 99-104.
15. *Barrau S., Vanmansart C., Moreau M., et al.* Crystallization Behavior of Carbon Nanotube–Polylactide Nanocomposites // *Macromolecules.* – 2011. –Vol. 44, № 16. –P. 6496-6502.

E.A. Lysenkov

Microstructure and thermophysical properties of polymer nanocomposites based on polylactic acid and carbon nanotubes

SUMMARY

Using the methods of optical microscopy and differential scanning calorimetry, the microstructure and thermophysical properties of polymer nanocomposite systems based on polylactic acid and carbon nanotubes were investigated. From the data of optical microscopy, it was found that at a content of 0.5% of nanotubes in the system, a percolation transition is observed, in which clusters of nanotubes permeate the entire volume of the material. On the basis of calorimetric studies, it is shown that the temperatures of melting, cold crystallization and glass transition, as well as the degree of crystallinity and heat capacity jump during glass transition acquire minimum values with a filler content equal to 0.5%. It is the surface of the nanotubes that has a decisive influence on the thermophysical characteristics of the studied nanocomposites. The maximally developed surface of the filler, which occurs during the formation of a percolation cluster, complicates the processes of movement of macromolecules and prevents their formation of crystal structures.

Keywords: carbon nanotubes, polymer nanocomposites, fractal structures, thermophysical properties, crystallinity.

УДК 538.95

Чечко В.Є.

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, НДІ фізики ОНУ ім. І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082. E-mail: AstandPPWT@ukr.net

Контракція водних та взаємних розчинів ацетону та ізопропанолу

У цьому дослідженні аналізується контракція та концентраційне положення особливої точки водних та взаємних розчинів ацетону та ізопропанолу при температурі 25 °С.

Показано, що максимальне значення контракції розчинів ацетону і ізопропанолу позитивне і не перевищує 0.004. Це свідчить про відсутність у розчинах кластерів та мікронеоднорідних структур, що дозволяє розглядати ці розчини як наближені до ідеальних. Особливі точки водних розчинів ацетону та ізопропанолу близькі одна до одної, відповідно 0.064 та 0.05. При цьому максимальне значення контракції водних розчинів ацетону перевищує аналогічне значення водних розчинів ізопропанолу не більше ніж на 25%. Концентраційні положення максимумів контракції розташовані при 0.25 для розчинів ацетону та 0.17 для розчинів ізопропанолу.

Ключові слова: контракція, особлива точка, розчини, водні розчини, ацетон, ізопропанол.

Вступ. Відомо, що волюметричні властивості розчинів визначаються розмірами молекул та енергіями міжмолекулярної взаємодії. Проте на сьогодні не існує теорії розчинів, яка, виходячи з індивідуальних властивостей компонентів розчину, може не тільки передбачити значення контракції, але й навіть її знак. З цієї точки зору великий інтерес представляють розчини, молекули компонентів яких мають схожі молекулярні структури. До таких речовин належать ацетон і ізопропанол.

Ацетон, також відомий як пропанон або диметилкетон, належить до класу насичених кетонів і має хімічну формулу C_3H_6O або $(CH_3)_2CO$. Ізопропанол, який також відомий як 2-пропанол або ізопропіловий спирт, відноситься до класу вторинних одноатомних насичених спиртів аліфатичного ряду і має хімічну формулу C_3H_8O або $CH_3CH(OH)CH_3$. На рис. 1 показані структурні формули ацетону (а) і ізопропанолу (б). Овали позначають структурні відмінності між молекулами цих речовин. Бачимо (див. рис. 1 (а)), що ацетон містить у своїй структурі карбонільну групу ($=C=O$), яка не дозволяє утворювати водневі зв'язки між молекулами ацетону. Енергія міжмолекулярних сил, у яких ацетон бере участь, є слабшою порівняно з водневими зв'язками. Навпаки, ізопропанол (див. рис. 1 (б)) має гідроксильну групу ($-OH$), яка дозволяє йому утворювати водневі зв'язки з сусідніми молекулами ізопропанолу. До речі, наявність водневих зв'язків у ізопропанолі зумовлює вищу температуру кипіння 82,6 °С порівняно з ацетоном, який має температуру кипіння 56,05 °С.

Ацетон та ізопропанол зацікавили нас з двох причин. По-перше, це близькість молекулярних структур ацетону і ізопропанолу. Цей факт послужив основою для дослідження деяких їх властивостей [1, 2], а також реологічні властивості їх водних розчинів [3]. По-друге, у водних розчинах ацетону і ізопропанолу спостерігається аномальне (додаткове) розсіяння світла (АРС) [4] (див. таб-

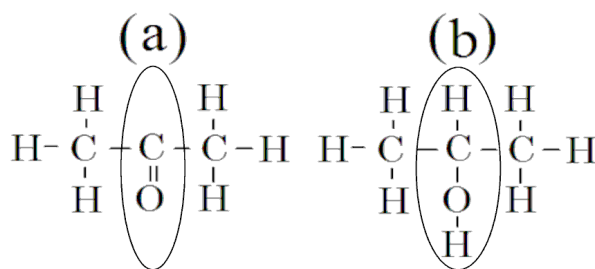


Рис. 1. Структурні формули ацетону (а) і ізопропанолу (б). Відмінності у структурах молекул виділено овалами.

Таблиця. Концентраційне положення максимумів АРС у водних розчинах ацетону та ізопропанолу.

Водний розчин	Положення максимуму АРС
Ацетону	$x=0.055$ [9] $T=25$ °C $x=0.05$ [10] $T=20$ °C
Ізопропанолу	$x=0.05$ [11], $T=22$ °C $x=0.06$ [12], $T=20$ °C $x=0.05$ [13], $T=20$ °C

лицю). Природа цього явища пов'язана з утворенням у розчинах кластерних та мікронеоднорідних структур в околі особливих точок розчинів [5-8]. З наведених у таблиці даних видно, що концентраційні положення максимумів АРС у водних розчинах ацетону та ізопропанолу мають близькі значення.

З урахуванням цих причин та для подальших досліджень волюметричних властивостей розчинів, нас будуть цікавити концентраційні залежності контракції та положення особливих точок у взаємних та водних розчинах ацетону та ізопропанолу.

1. Густина чистих речовин та їх взаємних розчинів. Звернемо увагу на температурні залежності густини чистого ацетону та ізопропанолу (див. рис 2). Бачимо, що зі зростанням температури значення густини речовин наближуються одне до одного. За температури, близької до 38.5 °C, густини обох речовин стають однаковими. Внаслідок цього за цієї температури густина ідеального розчину не залежить від концентрації компонентів. Це впливає з визначення густини ідеального розчину:

$$\rho^{(id)} = \frac{M_1(1-x) + M_2x}{\frac{M_1(1-x)}{\rho_1} + \frac{M_2x}{\rho_2}}, \quad (1)$$

де ρ_1 і ρ_2 – густини розчинника і розчиненої речовини відповідно, M_1 і M_2 – молекулярні (молярні) маси розчинника і розчиненої речовини відповідно.

Концентраційна залежність контракції розчину (яку ще можна назвати відносним надлишковим об'ємом розчину) [5-8] визначається як

$$\phi = \frac{V_{12}}{V_{12}^{(id)}} - 1 = \frac{\rho^{(id)}}{\rho_{12}} - 1, \quad (2)$$

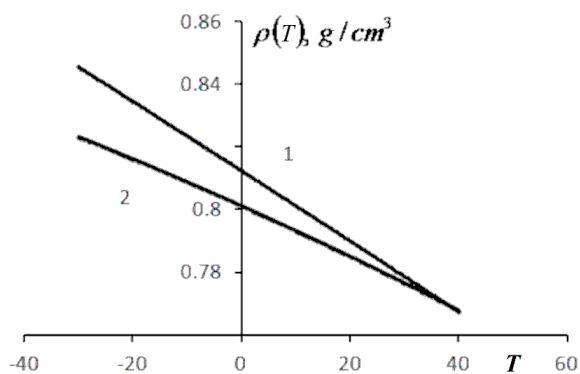


Рис. 2. Густини речовин: 1 - ацетон [14], 2 - ізопропанол [15] за різних температур.

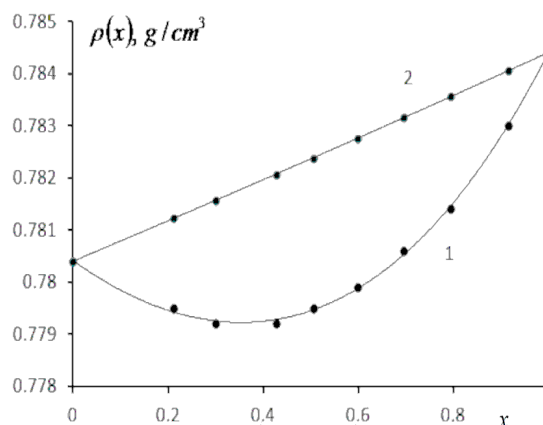


Рис. 3. Концентраційна залежність густини розчинів ацетон-ізопропанол [22] за температури 25 °C. Залежність 1 – реальний розчин, 2 – ідеальний розчин

де V_{12} , $V_{12}^{(id)}$ – об'єми реального та ідеального розчинів, а ρ_{12} , $\rho^{(id)}$ – густина реального та ідеального розчинів. У випадку, коли густини ацетону та ізопропанолу дорівнюють одна одній, контракція їх розчину пропорційна ρ_{12}^{-1} . Нажаль, ми не маємо даних щодо густини розчинів за цією температурою.

На рис. 3 показано концентраційні залежності густини реального та ідеального розчинів ацетону-ізопропанолу. Особливу увагу привертає залежність густини ідеального розчину. Вона може бути розрахована за допомогою (1) та апроксимована виразом: $0.0002x^2 + 0.0038x + 0.7804$ при достовірності апроксимації 1.0000. Як бачимо, ця залежність лише наближена до лінійної. Наближеність апроксимації до лінійної є наслідком близькості значень молекулярної маси та густини ацетону і ізопропанолу.

З огляду на наявність аналітичного виразу концентраційної залежності густини ідеального розчину (1), отримання будь-якої її апроксимації немає сенсу. Однак ми наводимо апроксимації у зв'язку з тим, що час від часу у публікаціях з'являється хибне визначення густини ідеального розчину [16-21]. Зауважимо, що автори не всіх публікацій використовують поняття «ідеальний розчин» [16, 17]. Як правило авторами [16-21] наводять хибну формулу у вигляді:

$$\rho^{(id)} = \rho_1(1 - \xi) + \rho_2\xi, \quad (3)$$

де ξ – змінна, що визначає склад розчину. У [16, 17, 19] це – мольна частка розчиненої речовини x , у [18] – масова частка розчиненої речовини c , у [20, 21] – молярність розчину. Важливо зазначити, що у випадку визначення складу розчину за допомогою мольної і масової часток розчиненої речовини та молярності розчину формула (3) не може бути отримана із загальноприйнятого визначення густини будь-якої речовини. Однак, залежність схожа на формулу (3) є справедливою лише як залежність густини розчину від об'ємної частки (ω) розчиненої речовини. Наостанок звернемо увагу, що вирази ρx і ρc взагалі не мають фізичного змісту, оскільки густина ρ належить до інтенсивних фізичних величин. Ці величини не залежать від кількості речовини та при взаємодії речо-

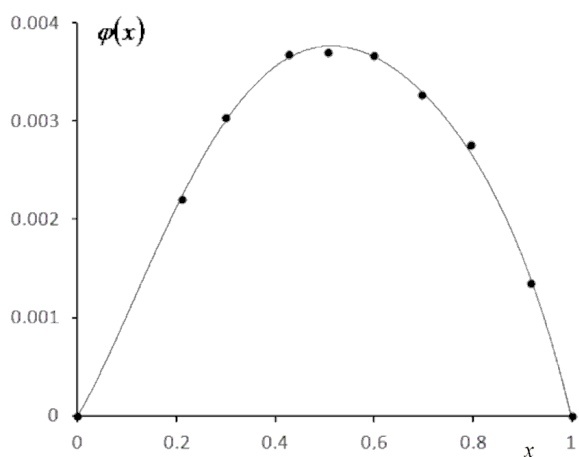


Рис. 4. Концентраційна контракція розчинів ацетон–ізопропанол за температури 25°C (дані густини отримані з [22])

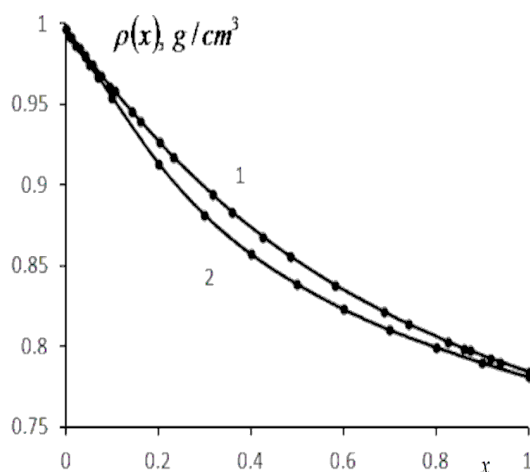


Рис. 5. Концентраційні залежності густини розчинів: 1 - вода-ацетон [27], 2 - вода–ізопропанол [28] за температури 25 °C.

вин набувають рівноважного значення (наприклад, температура, тиск, густина тощо). Однак, величина $\rho\omega$ має фізичний зміст – це парціальна густина компоненти ідеального розчину.

На рис. 4 показана концентраційна залежність контракції розчинів ацетон–ізопропанол, що розрахована за допомогою (2) за даними густин розчинів ацетон - ізопропанол з [22] (температура 25 °C). Відомо, що контракцію розчинів можна тлумачити як відносне відхилення об'єму реального розчину від об'єму ідеального розчину. Абсолютне відхилення V_{12} від $V_{12}^{(id)}$ можна визначити у формі надлишкового об'єму:

$$V^E = V_{12} - V_{12}^{(id)}.$$

У більшості робіт використовується саме цей параметр, наприклад [23, 24, 25].

З рис. 4 видно, що контракція розчину ацетон–ізопропанол є більшою за нуль. Максимальне значення контракції не перевищує 0.004. Таке значення можна тлумачити як відхилення об'єму реального розчину від об'єму ідеального розчину менше ніж на 0.4%. За таких умов розчин ацетон–ізопропанол можна розглядати як розчин, що наближений до ідеального. Аналогічна ситуація спостерігається, наприклад, для розчинів етанол - метанол. Розрахунок контракції цих розчинів за даними [26] показує, що контракція також більша за нуль та має максимальне значення 0.0001. Додамо, що максимум залежності контракції розчинів ацетон–ізопропанол розташовано при мольній долі спирту, що близька до 0.5.

2. Густина і контракція водних розчинів ацетону та ізопропанолу. На рис. 5 відображені концентраційні залежності густини водних розчинів ацетону [27] та ізопропанолу [28] за температури 25 °C. Відносне відхилення густин цих розчинів не перевищує 2%.

Для розрахунку концентраційного положення особливої точки розчинів вода-ацетон використані експериментальні дані густини з [29-31]. Особлива точка розчинів становить, відповідно, 0.064, 0.059, 0.062 мольних часток ацетону. Ця

концентрація відповідає кластеру зі співвідношенням кількості молекул води до однієї молекули ацетону в розчині $\sim 1:15$.

За даними густини водних розчинів ізопропанол [28] особлива точка цих розчинів розташована при 0.051 мольних часток спирту [32]. Ця концентрація відповідає кластеру зі співвідношенням кількості молекул води до однієї молекули ацетону в розчині $\sim 1:19$. При цьому залежності контракції за температури 60 °С ще перетинають особливу точку. Це свідчить про високу енергію взаємодії вода-ацетон у порівнянні з молекулярним тепловим рухом за температури 25 °С.

Бачимо, що і особливі точки цих розчинів розташовані близько одна від одної. Однак енергії міжмолекулярної взаємодії вода-ацетон декілька перевищують аналогічні енергії вода-ізопропанол. Про це свідчить (див. рис. 6) більша величина контракції розчинів вода-ацетон (залежність 2) в порівнянні з контракцією розчинів вода-ізопропанол (залежність 1). Впадає в очі, що при концентраціях менших за 0.05 концентраційні залежності контракції обох розчинів мають близькі значення.

Максимальна контракція розчинів вода-ацетон спостерігається при концентрації 0.25 мольних часток ацетону та має значення -0.041. Відповідно для розчинів вода-ізопропанол – 0.17 та -0.03.

Висновки. Відмінності у молекулярних структурах ацетону та ізопропанолу відображаються у відхиленні густин їх водних розчинів не більш ніж на 2%. При цьому максимальне значення контракції розчинів вода-ацетон не перевищує аналогічне значення для розчинів вода-ізопропанол більш ніж на 25%. Це є наслідком перевищення енергії міжмолекулярної взаємодії молекул вода-ацетону порівняно з молекулами вода-ізопропанолу. Особливі точки цих розчинів наближені одна до одної ~ 0.06 (для розчинів вода-ацетон) та ~ 0.05 (для розчинів вода-ізопропанолу). Для більш повного опису фізичних процесів утворення розчинів ацетон-ізопропанол необхідно отримати ентальпії їх утворення за різних концентрацій та температур та зміну характеристик розчинів після утворення. Характерні часи зміни властивостей для деяких розчинів сягають декількох діб, що може призводити до розбіжності отриманих експериментальних даних.

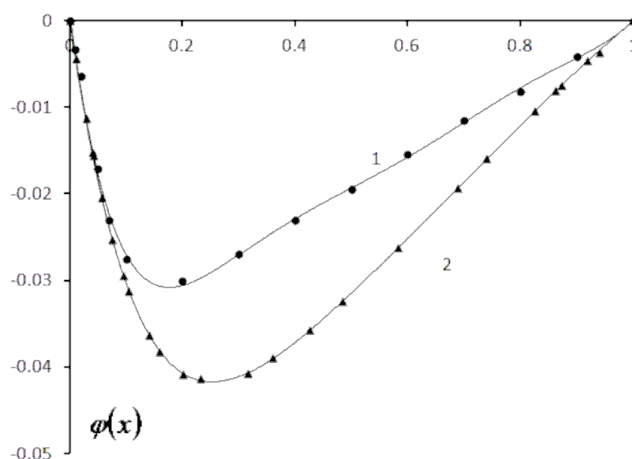


Рис. 6. Концентраційні залежності контракції водних розчинів: 1 - ізопропанолу (дані густини отримані з [28]); 2 - ацетону (дані густини отримані з [27]) за температури 25 °С

Література:

1. Kerscher M., Braun L.M., Jander J.H., Rausch M.H., Koller T.M., Wasserscheid P., Fröba A.P. Viscosity, Interfacial Tension, and Density of 2-Propanol and Acetone up to

- 423 K by Surface Light Scattering and Conventional Methods // *Int. J. Thermophys.* – 2024. – Vol.45:8. <https://doi.org/10.1007/s10765-023-03294-z>.
2. *Kerscher M., Braun L.M., Jander J.H., Rausch M.H., Koller T.M., Wasserscheid P., Flöba A.P.* Viscosity, Interfacial Tension, and Density of 2-Propanol and Acetone up to 423 K by Surface Light Scattering and Conventional Methods // *International Journal of Thermophysics.* – 2024. – Vol.45: 8. <https://doi.org/10.1007/s10765-023-03294-z>.
3. *Дакар Г.М., Кораблева Е.Ю.* Энтропия активации вязкого течения и структурные особенности водных растворов неэлектролитов в области малых концентраций // *ЖФХ.* – 1998. – Т.72, №4. – С. 662-666.
4. *Вукс М.Ф.* Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. - Л.: ЛГУ, 1977. – 320с.
5. *Chechko V.E., Gotsulsky V.Ya., Malomuzh M.P.* Peculiar points in the phase diagram of the water-alcohol solutions // *CMP.* – 2013. – V.16, 2. – P. 23006:1-9. <https://doi.org/10.5488/CMP.16.23006>.
6. *Gotsul'skii V.Ya., Malomuzh N.P., Chechko V.E.* Features of the Temperature and Concentration Dependences of the Contraction of Aqueous Solutions of Ethanol // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2013. – V.87, 10. – P. 1638-1644. <https://doi.org/10.1134/S0036024413100087>.
7. *Gotsul'skiy V.Ya., Malomuzh N.P., Chechko V.E.* Particular Points of Water-Alcohol Solutions // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2015. – V.89, 2. – P. 207-213. <https://doi.org/10.1134/S0036024415020119>.
8. *Gotsul'skii V.Ya., Malomuzh N.P., Timofeev M.V., Chechko V.E.* Contraction of Aqueous Solutions of Monoatomic Alcohols // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2015. – V.89, 1, P. 51-56. <https://doi.org/10.1134/S0036024415010070>.
9. *Ланишина Л.В.* Проявление неравновесных процессов в молекулярном светорассеянии в разбавленных водных растворах // *ЖФХ.* – 1998. – Т.72, 7. – С. 1241-1244.
10. *Лиснянский Л.И.* Рассеяние света и флуктуации концентрации в водных растворах ацетона и ацетонитрила // *Вестн. ЛГУ.* – 1964, № 16. – С. 48-52.
11. *Vuks M.F., Shurupova L.V.* Light scattering by propanol solutions in water and heavy water // *J. Struct. Chem.* – 1972. – V.12, 4, P. 644-645. <https://doi.org/10.1007/bf00743683>.
12. *Вукс М.Ф., Шурупова Л.В.* Рассеяние света и фазовые переходы в водных растворах простых спиртов // *Оптика и спектроскопии.* – 1976. – Т.40, № 1. – С. 154-159.
13. *Wahid H.* Light scattering of binary liquid systems. I. The compositional fluctuation in relation to molecular structure of solutions // *J. Mol. Liq.* – 1993. - V.55. - P. 73–97. [https://doi.org/10.1016/0167-7322\(93\)80005-g](https://doi.org/10.1016/0167-7322(93)80005-g).
14. Volume correction factors-acetone (dimethyl ketone). [3 мережі] <https://ised-isde.canada.ca/site/measurement-canada/en/laws-and-requirements/volume-correction-factors-acetone-dimethyl-ketone>.
15. Volume correction factors-isopropyl alcohol (anhydrous). [3 мережі] <https://ised-isde.canada.ca/site/measurement-canada/en/laws-and-requirements/volume-correction-factors-isopropyl-alcohol-anhydrous>.
16. *Гулый И.С., Климович В.М.* Модель строения растворов сахарозы. // *Журнал структурной химии.* – 1991. – Т. 32, №5. – С. 69-73.
17. *Bulavin L.A., Bilous O.I., Chechko V.Y., Stula Y.M.* Physical properties of aqueous solutions of 1-propanol near its peculiar point. // *Journal of Molecular Liquids.* – 2022. – V. 368, Part A. – P. 120642. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120642>.

18. *Шильцев В.Д., Шильцева Е.В.* Менделеев и водка: синергия науки и мифа. // Наука из первых рук. – 2019. – Т. 83, №3. – С. 80-95.
19. *Krishna T.S., Nain A.K., Chentilnath S., Punyaseshudu D., Munibhadrayya B.* Densities, ultrasonic speeds, refractive indices, excess and partial molar properties of binary mixtures of imidazolium based ionic liquid with pyrrolidin-2-one at temperatures from 298.15 K to 323.15 K. // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2016. –V. 101. – P. 103-114. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.05.021>.
20. *Костарев К.Г., Торохова С.В.* Контракция водных растворов спиртов, солей, кислот и оснований. // Вестник Пермского университета. Физика. – 2022. №, 1. – С. 1-15. <https://doi.org/10.17072/1994-3598-2022-1-05-15>.
21. *Денисова М., Костарев К., Торохова С.* Эволюция систем жидкостей с неравновесным распределением компонент. // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. – 2022, №1. – С. 6-12. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2022.1.1>.
22. *Wei I.C., Rowley R.L.* Binary liquid mixture viscosities and densities // *J. Chem. Eng. Data*. – 1984. – V.29, 3, P. 332–335. <https://doi.org/10.1021/je00037a032>.
23. *Tager A.A., Adamova L.V.* The Volumes of Mixing of Liquids and Their Importance for the Modern Theory of Solutions // *Russ. Chem. Rev.* – 1980, V.49, 4, P. 325–336. <https://doi.org/10.1070/RC1980v049n04ABEH002462>.
24. *Marsh K.N., Richards A.E.* Excess Volumes for Ethanol+Water Mixtures at 10-K Intervals from 278.15 to 338.15 K // *Aust. J. Chem.* – 1980, – V.33, P. 2121-2132. <https://doi.org/10.1071/CH9802121>.
25. *Соловьев М.Е., Макарьин В.В.* Моделирование структуры и концентрационных характеристик водно-спиртовых растворов // От химии к технологии шаг за шагом. – 2023. Т.4, 3, С. 19-28.
26. *Aliqj FR., Sylva N., Vatovci E., Arbneshti T., Dalipi B.* Densities and viscosities of mixtures containing water, methanol and ethanol // *Emerging Materials Research*. – 2022. – V.11, 1, P. 141-146, <https://doi.org/10.1680/jemmr.21.00090>.
27. *Iglesias M., Orge B., Tojo J.* Refractive indices, densities and excess properties on mixing of the systems acetone + methanol + water and acetone + methanol + 1-butanol at 298.15 K // *Fluid Phase Equilibria*. – 1996. –V.126, 2, P. 203-223. <https://doi.org/10.1016/s0378-3>.
28. *Pang F.-M., Seng, C.-E., Teng, T.-T., Ibrahim M.H.* Densities and viscosities of aqueous solutions of 1-propanol and 2-propanol at temperatures from 293.15 K to 333.15 K // *J. Mol. Liq.* – 2007. – V.136, 1-2, P. 71-78. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2007.01.003>.
29. *Hyo-Kwang Bae, Hyun-Chang Song.* Excess molar volume of acetone, water and ethylene glycol mixture // *Korean J. Chem. Eng.* – 1998. – V.15, 6, P. 615-618. <https://doi.org/10.1007/BF02698987>.
30. *Howard K.S., McAllister R.A.* Surface tension of acetone-water solutions up to their normal boiling points // *AIChE Journal*. – 1957. – V.3, 3, P. 325-329. <https://doi.org/10.1002/aic.690030308>.
31. *Howard K.S., McAllister R.A.* The viscosity of acetone-water solutions up to their normal boiling points // *AIChE Journal*. – 1958. – V4, 3, P. 362-366. <https://doi.org/10.1002/aic.690040326>.
32. *Chechko V.E.* Qualitative analysis of clustering in aqueous alcohol solutions III // *Ukr. J. Phys.* – 2021. – V.66, 10. – P. 865-872. <https://doi.org/10.15407/ujpe66.10.865>.

V.E. Chechko

**The contraction phenomenon in aqueous and mixed solutions
of acetone and isopropanol**

SUMMARY

This study analyzes the contraction and concentration positions of the peculiar points in aqueous and mutual solutions of acetone and isopropanol at a temperature of 25 °C.

The concentration positions of contraction maxima are located at 0.25 for acetone solutions and 0.17 for isopropanol solutions.

It has been shown that the maximum contraction value of acetone-2-propanol solutions is positive and does not exceed 0.004. This indicates the absence of clusters and microinhomogeneous structures in these solutions, allowing us to consider them as close to ideal. The special points of aqueous solutions of acetone and isopropanol are close to each other, at 0.064 and 0.05, respectively. In this case, the maximum contraction value of aqueous solutions of acetone exceeds that of aqueous solutions of 2-propanol by no more than 25%. The concentration positions of the contraction maxima are located at 0.25 for acetone solutions and 0.17 for isopropanol solutions.

Keywords: contraction, singular point, solutions, aqueous solutions, acetone, isopropanol.

УДК 539.2; 541.18

Савін М. В., Алтоїз Б. А.

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова

E-mail: altoiz41@gmail.com

Рішення задачі теплопровідності для вузлу віскозиметру з двома джерелами тепла

В експериментах з епітропної рідкокристалічної фазою при вимірюванні ротаційним віскозиметром надтонких (з цією фазою) шарів рідини виникають деякі труднощі при визначенні температури безпосередньо в них. Програмний комплекс для розрахунку розподілу температурного поля в елементі віскозиметра методом скінченних елементів забезпечує корекцію показань датчика температури. Пакет є необхідним додатковим методичним забезпеченням при використанні установки віскозиметра.

Ключові слова: в'язкість рідини, епітропна кристалічна фаза, ротаційний віскозиметр, температура.

Вступ. У дисперсних системах і в техніці, зокрема, при використанні сучасних біопалив та моторних олій, важливу роль грає наявність у надтонких прошарках цих рідин орієнтаційно впорядкованих епітропно-рідкокристалічних (ЕРК) шарів [1,2]. Тому дослідження ЕРК фази (калориметричними, оптичними та реологічними методами) актуальне не тільки з теоретичної точки зору, а і з практичної. Принципово важливі результати [3] досліджень реологічним, тому що наявність ЕРК у тонкому шарі тріади тертя змазки визначає антифрикційні властивості останньої [4].

В цьому методі параметри ЕРК фази визначаються порівнянням одержаних у спеціальному¹ віскозиметру [5]) ізотермічних реологічних кривих течії різних за товщиною надтонких прошарків – залежності їх в'язкості η від швидкості деформації зсуву γ . За видом залежностей $\eta(T, d, \gamma)$ таких гетеро фазних прошарках (з долею ЕРК шарів, тим більшою, чим менше d) і встановлена [6,7] низка реологічних особливостей ЕРК фази, що суттєво впливають на важливі технічні характеристики моторних олій і біопалив. Проблемою, пов'язаною з конструктивною особливістю основного вузла віскозиметру при вимірах $\eta(T, d, \gamma)$ є необхідність знання і контролю температури безпосередньо у прошарку, що вимірюється. Але, в конструкції віскозиметру, як видно з показаної на рис. 1 схеми основного (з ротаційною парою та прошарком рідини) вузла, датчик температури і цей прошарок розділяють різні по товщині та тепловим властивостям матеріали,

Межі вимірювання в'язкості віскозиметром, призначеним для дослідження куетовської течії у тонких ($d = 1.5 \div 50$ мкм) прошарках рідин, при швидкості деформації у них $\gamma = 50 \div 5 \cdot 10^3$ (с⁻¹) складають $\eta = 0.001 \div 1$ (Па·с). Зі схеми видно, що датчик температури - коаксіальний терморезистор розміщено не в прошарку ротаційної пари, а в обоймі «зовнішнього» циліндру.

¹ Стандартні віскозиметри придатні лише для вимірювання порівняно «товстих» прошарків, в яких доля ЕРК не велика.

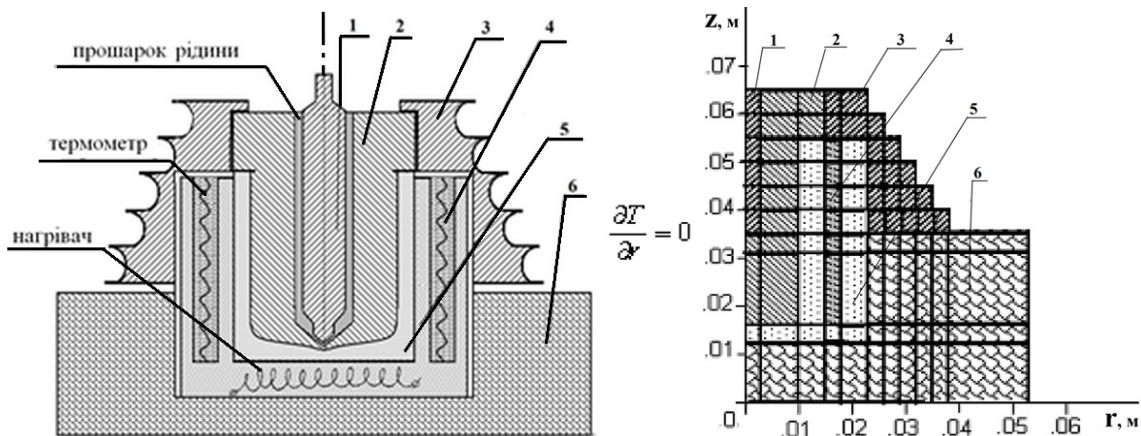


Рис.1. Схема основного вузла ротаційного віскозиметра і його кінцевоелементна розрахункова модель. Деталі вузла: 1 – «внутрішній» циліндр ротаційної пари, голкоподібний стрижень (сталь), 2 – рухомий «зовнішній» циліндр (сталь), 3 – привідний шків (алюміній), 4 – ізоляційний теплопровідний наповнювач, 5 – обойма циліндра (сталь), 6 – теплоізоляційна основа (пінопласт).

Тому дійсне значення T^* прошарку відрізняється від показу датчика на деяку невідому величину ΔT . Визначення її ускладнює і те, що у процесі вимірювання завдяки внутрішньому тертю у прошарку виділяється теплота, потужність q якої пропорційна в'язкості η і квадрату швидкості деформації $q = \eta \dot{\gamma}^2$ (Вт/м³).

Діючи в прошарку, це джерело тепла викликає його нагрівання і впливає на значення ΔT . Ускладнює її визначення і додаткове джерело тепла - прошарок мастила у іншій парі тертя: циліндр - обойма. Таке систематичне і залежне від d , η і $\dot{\gamma}$ значення температури T^* суттєво поліпшує надійність ізотермічності одержаних реологічних кривих і, як наслідок, надійність результатів досліджень.

Кількісно встановити ΔT можливо розв'язуванням крайової задачі теплопровідності по визначенню розподілу температурного поля в неоднорідному середовищу: прошарки рідини (в яких виділяється тепло) і деталі конструкції вузла, що їх оточують.

При розв'язуванні інженерних задач математичними методами реальні об'єкти досліджень замінюють розрахунковими моделями [8], які з певними припущеннями відображують властивості об'єктів. У якості основних використовують: напівобмежене тіло, необмежену пластину, суцільний циліндр, кулю, порожній циліндр та інші.

Але, ці моделі не описують об'єкти з більш складною геометрією у вимірювальних вузлах пристроїв, з неоднорідним просторовим розподілом теплофізичних характеристик. Врахування цих особливостей проводиться числовими методами: «сіток», «кінцевих різниць» або «кінцевих елементів» [9]. Прикладом необхідності їх використання є і реологічні виміри надтонких прошарків рідини у ротаційній парі вузла віскозиметру, який моделює реальну пару тертя: вал – прошарок змазки - обойма

В роботі [10] для встановлення розподілу температурного поля в вузлу ротаційної пари віскозиметра був застосований метод кінцевих різниць, але в зв'язку зі складною геометрією, розв'язування задачі з задовільною точністю отримати не вдалося. В [11] розглянуто узагальнення задачі проф. Н. П. Петрова про рух змазки в симетричному шару довільної товщини між обертовими циліндрами, для випадку врахування теплообміну і температурної залежності в'язкості. Часткове розв'язування цієї задачі при малому зазорі поміж циліндрами дозволило встановити, що середнє відхилення розрахункових значень в'язкості від експериментальних в інтервалу температур $15 \div 65$ °C складає $3 \div 4$ %. Таким чином, є різні методами, але всі вони не придатні отримати рішення з необхідною точністю для такої складної геометрії системи, в якій є і ще 2 джерела тепла.

Для розрахунку температурного поля в описаному вузлі циліндричного ротаційного віскозиметра і коректного врахування процесу розігріву прошарку внаслідок виділення тепла в ньому, був застосований програмний комплекс, розроблений на базі розв'язування крайової задачі теплопровідності методом кінцевих елементів [9]. Математична модель комплексу використовує чотирикутні кінцеві елементи з квадратичною апроксимацією невідомої функції $T(r,z)$ в межах кінцевого елемента. Наявність тонкого прошарку виділення тепла враховувалась прямим інтегруванням [8] розподілу лінійній щільності тепловиділення вздовж вертикальної границі дотику двох сусідніх кінцевих елементів.

На рис.2 поряд з зображенням вертикального розтину вузла віскозиметра із врахуванням осевої симетрії зображена сітка, що накриває розрахункову область прямокутними кінцевими елементами.

Квадратична апроксимація пошукової функції $T(r,z)$ в межах кожного прямокутника виконується так званими координатними функціями (функціями форми) на восьми вузлах (рис.2). В локальних координатах (ξ, η) ці функції мають вигляд:

- для вузлів, розміщених в кутах прямокутників (точки з номерами $i = 1, 3, 5, 7$)

$$N_1(\xi, \eta) = 0.25 \cdot (1 + \xi_i \cdot \xi) \cdot (1 + \eta_i \cdot \eta) \cdot (\xi_i \cdot \xi + \eta_i \cdot \eta + 1);$$

- для вузлів, розміщених на середині горизонтальних сторін ($i = 2, 6$)

$$N_i(\xi, \eta) = 0.5 \cdot (1 - \xi^2) \cdot (1 + \eta_i \cdot \eta);$$

- для вузлів, розміщених на середині вертикальних сторін ($i = 4, 8$)

$$N_i(\xi, \eta) = 0.5 \cdot (1 - \eta^2) \cdot (1 + \xi_i \cdot \xi).$$

На рис.2 показані графіки розподілу координатних функцій $N_1(\xi, \eta)$ і $N_2(\xi, \eta)$ в межах чотирикутного кінцевого елемента. Графіки розподілу координатних функцій для інших непарних вузлів аналогічні розподілу функції $N_1(\xi, \eta)$, а для парних вузлів – функції $N_2(\xi, \eta)$.

Координатні функції відображають квадрат в локальних координатах (рис.2) на криволінійний чотирикутник в абсолютних координатах. Відображення виконується за формулами:

$$r = \sum_{i=1}^8 N_i(\xi, \eta) \cdot r_i; \quad z = \sum_{i=1}^8 N_i(\xi, \eta) \cdot z_i,$$

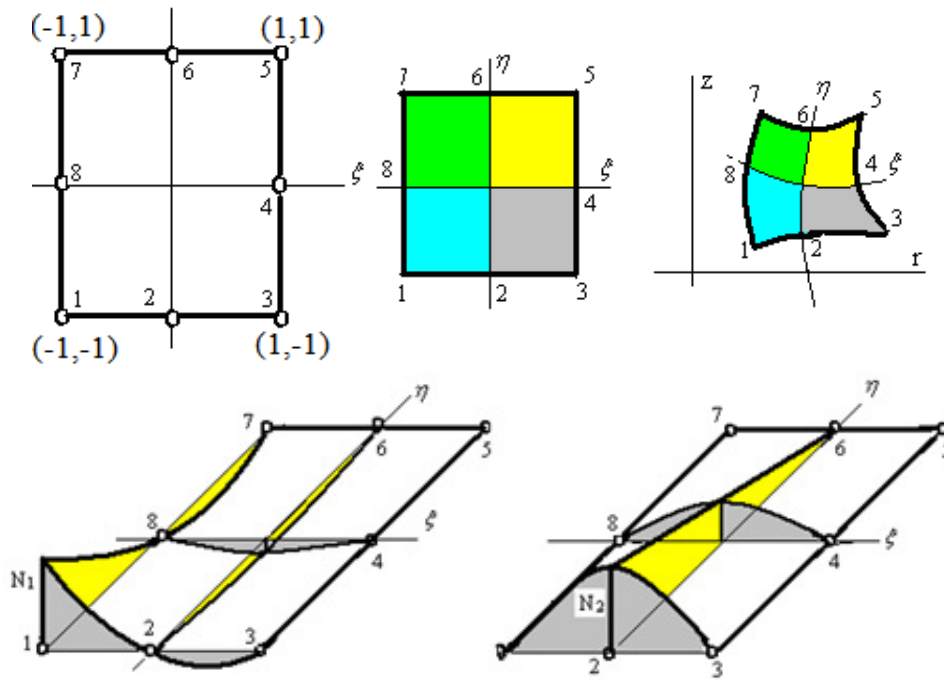


Рис.2. Координатні функції чотирикутного елемента

де r_i, z_i – координати вузлів кінцевих елементів.

За допомогою координатних функцій рівняння теплопровідності в циліндричних координатах виду (1) відносно функції $T(r, z)$:

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr} \left(\lambda_r \cdot r \cdot \frac{dT}{dr} \right) + \frac{d}{dz} \left(\lambda_z \cdot \frac{dT}{dz} \right) = -q(r, z) + \rho \cdot c \cdot \frac{dT}{dt} \quad (1)$$

перетворюється в систему лінійних алгебраїчних рівнянь відносно значень цієї функції в вузлах апроксимації:

$$[K + H] \cdot [T] = [F] + [C] \cdot \left[\frac{dT}{dt} \right]. \quad (2)$$

Компоненти матриць в системі рівнянь (2) обчислюються через координатні функції:

- для матриці коефіцієнтів

$$k_{ij} = \lambda_r \cdot \int_z \int_r \frac{dN_i}{dr} \cdot \frac{dN_j}{dr} \cdot r \cdot dr \cdot dz + \lambda_z \cdot \int_z \int_r \frac{dN_i}{dz} \cdot \frac{dN_j}{dz} \cdot r \cdot dr \cdot dz;$$

$$h_{ij} = \int_r N_i \cdot N_j \cdot (\alpha_z \cdot r) \cdot r \cdot dr + \int_z N_i \cdot N_j \cdot (\alpha_r \cdot z) \cdot r \cdot dz;$$

- для матриці вальних членів (праві частини) $f_i = - \int_z \int_r N_i \cdot N_j \cdot q_i(r, z) \cdot r \cdot dr \cdot dz$;

- для матриці теплоємностей $c_{ij} = \rho \cdot c \cdot \int_z \int_r N_i \cdot N_j \cdot r \cdot dr \cdot dz$.

При розв'язуванні нестационарної задачі шляхом заміни $\frac{dT}{dt} = \frac{T_{j+1} - T_j}{\Delta t}$

$T = \frac{T_{j+1} + T_j}{2}$ реалізована ітераційна схема Кранка-Ніколсона:

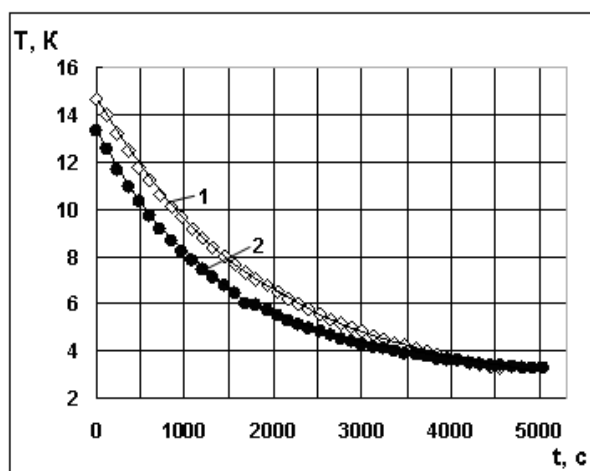


Рис. 3. Залежності різниці між середньою температурою вузла віскозиметра і температурою навколишнього середовища від часу. Суцільні лінії - розрахункові криві 1 – $v = 0$ м/с, $\tau = 1600$ с, 2 – $v = 0,01$ м/с, $\tau = 1400$ с

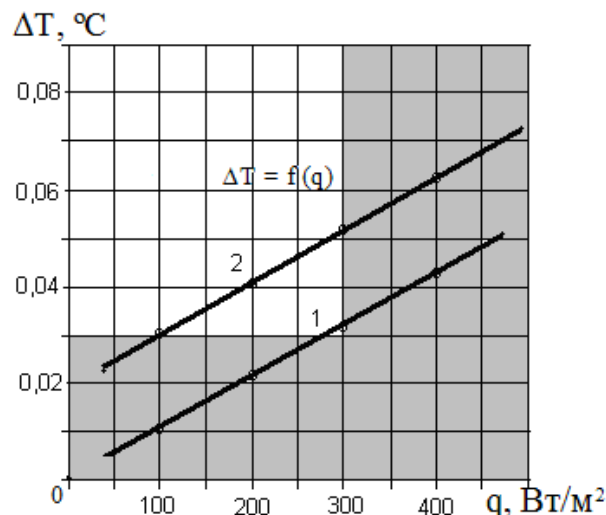


Рис. 4. Залежність перевищення ΔT середньої температури в зоні відділення тепла над середньою температурою в зоні вимірювання від потужності тепловиділення q 1 – без врахування виділення тепла в підшипнику, 2 – із врахуванням виділення цього тепла

$$\left[\frac{1}{2} \cdot [K] + \frac{1}{\Delta t} \cdot [C] \right] \cdot [T_{j+1}] = [F] - \left[\frac{1}{2} \cdot [K] - \frac{1}{\Delta t} \cdot [C] \right] \cdot [T_j]. \quad (3)$$

В результаті розв'язування системи лінійних алгебраїчних рівнянь (2) і визначення температури в вузлах сітки кінцевих елементів, за допомогою координатних функцій обчислюються значення температури в заданих точках моделі: $T(r, z) = \sum_{i=1}^8 N_i(\xi, \eta) \cdot T_i$. В якості вхідних даних для розрахункових досліджень

задавали геометричні розміри елементів прямокутної сітки (рис.1); щільність і теплопровідність матеріалів в межах кожного прямокутного елемента; коефіцієнт конвекції α на поверхні вузла ротаційного віскозиметра; лінійна щільність тепловиділення в прошарку досліджуваної рідини $q = 2 \gamma \cdot \eta$.

Осьова симетрія конструкції враховується нульовими крайовими умовами Неймана вздовж осі z . Такі ж самі крайові умови задаються і на нижній торцевій поверхні тепло ізолюючої підкладки з пінопласту.

Коефіцієнт конвекції α визначали експериментально шляхом співставлення експериментальних і розрахункових кривих вистигання вузла віскозиметра для двох режимів роботи: коли зовнішній циліндр не обертається, і при обертанні (з лінійною швидкістю $v = 0.01$ м/с). Такі залежності описуються [10] функцією $(\cdot) \exp(\cdot) T t T t = \cdot - \tau m$, де T_m – значення температури, з якого починається охолодження вузла віскозиметра. На рис.3 показані криві охолодження вузла віскозиметра які зняті експериментально при нерухомому зовнішньому циліндру (крива 1) і при його обертанні (крива 2). Розрахункові залежності, відповідні цим кривим, отримані при $\alpha = 8.52$ Вт/м²К (крива 1) і $\alpha = 9.74$ Вт/м²К (крива 2). Порівняння розрахункових і експериментальних залежностей показано на рис.3.

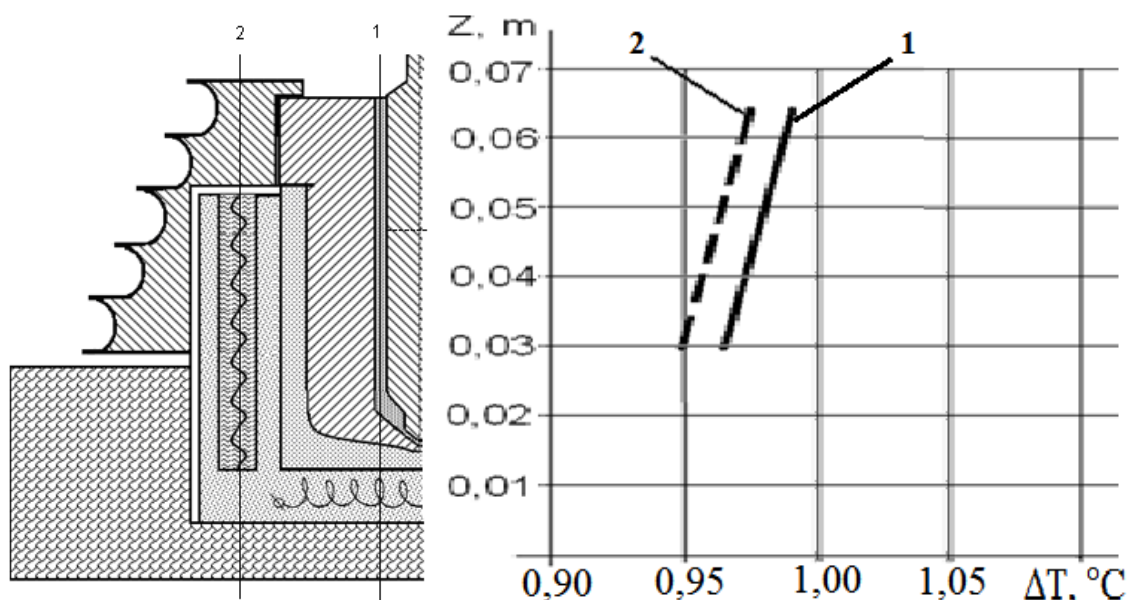


Рис. 5. Розподіл температури по висоті прошарку рідини (лінія 1) і по висоті термометра (лінія 2)

Основною величиною, від якої залежить різниця температури між зоною вимірювання і зоною виділення тепла, є потужність тепловиділення q_1 в прошарку рідини, що досліджується. Діапазон значення q_1 достатньо великий (від 0.015 до $2 \cdot 10^7$ Вт/м²). Безумовно, що при малому q_1 його вплив незначний і взагалі може не враховуватися. Тому розрахунки виконували в області середніх значень q_1 . Як приклад, наведені результати розрахункових досліджень коли зовнішній циліндр обертається, при $\alpha = 9.74$ Вт/м²К і $q_1 = 300$ Вт/м².

На рис.4 показано залежність перевищення середньої температури в зоні тепловиділення над середньою температурою в зоні вимірювання від потужності тепловиділення (лінія 1). Похибка вимірювання не перевищує $\Delta T = \pm 0,03$ °К, тому при $q_1 < 300$ Вт/м² вплив тепловиділення в прошарку досліджуваної рідини не виходить за межу точності вимірювання.

Щодо впливу другого тепловиділення q_2 - у прошарку змазки підшипника (зовнішній циліндр в обоймі, рис.1), товщина якого $D=100$ мкм, на відміну від надтонкого прошарку рідини, яка досліджується, постійна. При $\eta = 0.15$ Па·с і $\gamma = 300$ с⁻¹, $q_2 = 1.5 \cdot 10^4$ Вт/м², (тобто на 3! порядку менше q_1). Ця потужність в розрахунковий кінцево-елементній моделі враховується у вигляді тепловиділення циліндричного поверхневого шару, розміщеного по границі, що розділяє підшипник і зовнішню поверхню сталевого циліндру. Так як зовнішня поверхня циліндра набагато більш за внутрішню, на якій знаходиться прошарок досліджуваної рідини, то загальне тепло, що виділяється в підшипнику, підвищує температуру досліджуваної рідини на $\Delta T = 0,02$ К. На рис.4 показано зміщення залежності перевищення ΔT середньої температури в зоні тепловиділення над середньою температурою в зоні вимірювання: без врахування додаткового виділення тепла в підшипнику (лінія 1) і із врахуванням тепловиділення в підшипнику (лінія 2). Видно, що лінія 1 ледве торкається зони, в якій враховується вплив тепловиділення досліджуваної рідини на її фізичні параметри. З одного боку цей вплив обмежується похибкою вимірювання $\Delta T = 0,03$ °К, а з другого

боку – максимально можливою потужністю тепловиділення $q < 300 \text{ Вт/м}^2$. Тому підшипник дещо поліпшує ситуацію. Лінія 2 добре входить в зону можливого врахування виділення тепла на в'язкість досліджуваної рідини.

Таким чином, при значних d та γ розрахована різниця ΔT між температурою в прошарку, який вимірюється, та показом датчика може перевищувати 0.5 К. З погляду надмірно чутливості залежності в'язкості мастил до температури (наприклад, для SAE 15W40 при її підвищенні на 100 К його в'язкість зменшується у 1000 разів) не врахування не поправки може суттєво вплинути на результатах визначення віскозиметром властивостей ЕРК шару. Відповідне врахування ΔT дозволило одержати добру згоду з результатами [2, 4, 6] встановлення температурної залежності його рівноважної товщини d_s оптичними методами. Це експериментально підтверджує необхідність використання ΔT і коректність її розрахунку.

Для ілюстрації картини розподілу температурного поля в вузлі віскозиметра виконували розрахунки температури в вузлових точках сітки кінцевих елементів для стаціонарного режиму нагрівання. На рис. 5 для порівняння показані графіки розподілу температури по висоті прошарку досліджуваної рідини і по висоті датчика температури.

Висновки. З використанням методу кінцевих елементів розроблено програмний комплекс, який дозволяє вирішити крайову задачу теплопровідності в складному вузлі ротаційного віскозиметру при вимірюванні ним надтонких прошарків рідини при стаціонарному режимі роботи. Отримане рішення задачі враховує геометричну конфігурацію та теплофізичні властивості складових цього вузла і те, що в ньому діють два джерела тепловиділення. Таке додаткове методичне забезпечення вимірювань спеціальним віскозиметром підвищує надійність результатів досліджень структурних властивостей ЕРК шарів, які грають значну роль у тріадах тертя.

Література:

1. Алтоїз Б.А., Поповський Ю.М. Фізика при поверхневих шарів рідини. – Одеса.: Астропрінт, 1996. – 153с.
2. Поповський О. Ю., Алтоїз Б. А., Бутенко О. Ф., Копійка О.К. Експлуатаційні характеристики нових змазуючих матеріалів біологічного походження // Фізика аеродисперсних систем – 2021.– №59. – С.201.
3. Kiriyan S.V., Altoiz B.A.. The rheology of motor oils with quasi-liquid crystalline layers in a tribotriad // Friction and wear. – 2010. – Vol. 31, №3. – P.234.
4. Kiriyan S.V., Altoiz B.A. Viscosity and temperature dependences of mineral 15W40 motor oil in micron interlayers and structural characteristics of its quasiliquid crystalline wall layers // Friction and Wear.– 2012. – Vol. 33, №4. – P.274.
5. Алтоїз Б.А., Асланов С. К., Бутенко О.Ф. Ротаційний віскозиметр для дослідження мікронних прошарків // Фізика аеродисперсних систем – 2005.– №42. – С.53.

6. *Altoiz B.A., Popovskii A.Yu, Butenko A.F.* Structural characteristics of the epitropic liquid-crystalline layer of oleic acid // Фізика аеродисперсних систем. – 2018. – №55. – С.37.
7. *Поповский О. Ю., Алтоіз Б. А., Бутенко О. Ф.* Епітропні шари олеїнової кислоти. Орієнтаційна впорядкованість і реологічні характеристики // Фізика аеродисперсних систем. – 2019. – №. 57. – С. 34.
8. *Гавриш В.І.* Математичні просторові моделі визначення температурного поля із локально зосередженим тепловим нагріванням // Український журнал технологій. – 2022. – Т.4, №1. – С.21.
9. *Segerlind Larri* // J. Applied Finite Element Analysis. – Ney York.: Inc. John Wiley and Sons, 1978. – 392p.
10. *Altoiz B.A., Aslanov S.K., Kiriyan S.V.* Shear flow of a heterophase liquid interlayer and its structural-rheological model // Technical Physics – 2011. – Vol. 56, №8. – P.1100.
11. *Altoiz B.A., Aslanov S.K., Kiriyan S.V.* Structural rheological model of two-phase interlayer shear flow // Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Physik. – 2011. – Vol. 62, №2. P.195.

Savin N.V., Altoiz B.A.

Solution of the thermal conductivity problem for a viscometer element with heat sources

SUMMARY

In experiments with an epitropic liquid-crystalline phase, when measuring ultra-thin (with this phase) liquid layers using a rotational viscometer, some difficulties arise in determining the temperature directly in them. The software package for calculating the temperature field distribution in a viscometer element using the finite element method ensures correction of the temperature sensor indication. The package is a necessary additional methodological support when using the viscosimeter set up.

Keywords: *liquid viscosity, epitropic crystal phase, rotational viscometer, temperature.*

УДК 541.182:620.3

**Желєзний В.П., Борисов В.О., Квасницький Б.А., Шумський О.А.,
Івченко Д.О.**

Одеський національний технологічний університет, Одеса, Україна

E-mail: zheleznyv@gmail.com

Вплив домішок фулерена C₆₀ на спектральні коефіцієнти поглинання світла в технічних рідинах

Домішки фулеренів у рідинах істотно впливають на їхні теплофізичні властивості. Тому застосування різних речовин і матеріалів з домішками фулерену відкриває широкі можливості для підвищення енергетичної ефективності обладнання, в якому використовуються нанофлюїди: термоакумулюючі матеріали з фазовим переходом, робочі тіла і теплоносії. Однак технологічний прогрес, пов'язаний із впровадженням нанотехнологій у різноманітному обладнанні, значною мірою стримується досі невирішеною проблемою седиментаційної та агрегативної стійкості нанофлюїдів. Причому не тільки на стадії отримання наноматеріалу, а й за довготривалої експлуатації в обладнанні. Найбільш достовірну інформацію про зміни у складі та структурі нанофлюїду можна отримати методом спектральної спектрофотометрії. У пропонованій статті наведені результати дослідження спектральних коефіцієнтів поглинання для декількох нанофлюїдів: тетралін/фулерен C₆₀, n-ейкозан/фулерен C₆₀ і компресорне масло Suniso 3GS C₆₀. У рамках запропонованої технології створення нанофлюїдів отримано зразки різного складу. Для досліджуваних зразків отримано спектрограми, з яких випливає, що зі збільшенням концентрації фулерену C₆₀ спектральні коефіцієнти поглинання збільшуються в інтервалі довжин хвиль світла від 400 до 700 нм. Наявність точок екстремуму на залежностях спектральних коефіцієнтів поглинання нанофлюїдів тетралін/C₆₀ та компресорна мастило Suniso 3GS/C₆₀ в інтервалі довжин хвиль від 450 до 650 нм вказує на те, що в нанофлюїдах присутні не лише молекули фулерену C₆₀, а й агрегати (наночастинки) різних розмірів.

Ключові слова: нанофлюїд; фулерен C₆₀; седиментаційна та агрегативна стійкість; спектрограма; агрегати

Вступ. Останніми роками нанотехнології стали одним із напрямів підвищення енергетичної ефективності обладнання в різних галузях промисловості, що найшвидше розвиваються.

Нанофлюїди, до складу яких входять фулерени, отримують шляхом їхнього розчинення в різних рідинах, таких як технічні мастила, парафіни та теплоносії [1-6]. Як показують численні дослідження, присутність навіть незначної кількості фулеренів у технічних рідинах сприяє неадитивній зміні їхніх теплофізичних властивостей [1-4, 6,7]. Цей ефект зумовлений як взаємодією молекул фулерену між собою, так і міжмолекулярною взаємодією з базовою рідиною [2], внаслідок якої можуть утворюватися агрегати різних розмірів [8]. Додатковий вплив на надлишкові термодинамічні функції нанофлюїдів чинить зміна структури рідкої фази базових рідин у присутності фулерена [9,10], а також наявність поверхневого шару молекул базової рідини або поверхнево активних речовин на НЧ [8,11].

Присутність фулерена в теплоносіях і робочих тілах сприяє збільшенню інтенсивності теплообміну під час фазових переходів і конвекції [1, 6]. Домішки наноматеріалів у термоакумуючих матеріалах з фазовим переходом збільшують температуропровідність і теплоту фазових переходів [6]. Фулерени підвищують інтенсивність поглинання енергії в короткохвильовій частині спектра світлового випромінювання в теплоносіях сонячних колекторів [1, 4]. Застосування наномасил з домішками фулерена підвищує показники ефективності парокомпресійних холодильних установок [5].

Однак, незважаючи на технологічні та теплофізичні переваги застосування нанофлюїдів із домішками фулеренів в енергетичному обладнанні, широке застосування нанотехнологій стримується проблемою стійкості наноматеріалів під час експлуатації обладнання. У літературі пропонуються різні технології отримання наноматеріалів для забезпечення сидементаційної та агрегативної стійкості [2, 12-15]. При цьому практично відсутні публікації, присвячені змінам складу нанофлюїдів унаслідок тривалої експлуатації в обладнанні, під час взаємодії теплоносіїв і робочих тіл із внутрішньою поверхнею трубопроводів, теплообмінних апаратів, насосів і компресорів.

Як об'єкти дослідження використовували такі зразки: компресорне холодинське мастило Suniso 3GS/ C₆₀, н-ейкозан, і тетралін. Мастило Suniso 3GS/ C₆₀ рекомендується для застосування з новим поколінням екологічно безпечних холодоагентів. Н-ейкозан є одним з основних компонентів технічних парафінів, які широко використовуються як термоакумуючі матеріали в сонячній енергетиці [6]. Тетралін є вельми перспективним теплоносієм у низько і середньо температурних сонячних установках. У розглянутих базових речовинах фулерен C₆₀ може розчинятися в певних інтервалах концентрацій. Розчинність, як правило, зростає зі збільшенням температури [16], що є безсумнівною перевагою порівняно з іншими наночастинками. Як зазначають деякі автори, фулерени C₆₀ у ненасичених розчинах можуть перебувати як у формі великих молекул, так і агрегатів різного розміру [8]. Отже, ненасичені розчини фулерену C₆₀ можуть виявляти властивості як молекулярних розчинів, так і колоїдних розчинів залежно від параметрів стану.

Як показують раніше проведені дослідження, домішки фулерена C₆₀ у компресорних холодильних мастилах сприяють підвищенню енергетичної ефективності парокомпресійних холодильних установок [5], збільшують теплопровідність і теплоту фазового переходу в парафінах [6] та коефіцієнт тепловіддачі за турбулентного режиму течії тетраліну в трубі [1]. Однак питання, пов'язані з сидементаційною та агрегативною стійкістю розчинів зазначених технічних рідин в умовах довгострокового застосування в обладнанні, залишаються недостатньо вивченими. Тому метою цієї роботи є вивчення впливу фулеренів C₆₀ на спектральні коефіцієнти поглинання розчинів Suniso 3GS/ C₆₀, тетралін/ C₆₀ та н-ейкозан/ C₆₀. Отримані в процесі дослідження залежності спектральних коефіцієнтів поглинання за різних концентрацій фулерену дадуть змогу відслідковувати динаміку зміни складу об'єктів дослідження залежно від часу експлуатації в енергетичному обладнанні.

1. Матеріали та методика створення зразків. Для дослідження процесу впливу домішок фулерена C_{60} на спектральні коефіцієнти поглинання світла в технічних рідинах використовувалися такі матеріали:

- фуллерен C_{60} , виробник Suzhou Dade Carbon Nanotechnology Co., Ltd., Китай, CAS 99685-96-8, зміст основного компоненту 99.5 мас. %.
- тетралін (1,2,3,4- тетрагідронафталін, $C_{10}H_{12}$), постачальник Sigma Aldrich, CAS 119-64-2, чистота 0,99 кг/кг⁻¹;
- н-ейкозан, постачальник Aldrich Chemical Co., США с чистотою більше 99 мол. %; CAS 99685-96-8.
- компресорна мастило Suniso 3GS/ C_{60} , виробник Petro-Canada Lubricants Inc, в'язкість при 40°C – 30 cSt

При підготовці зразків розчинів фулерена C_{60} у зазначених розчинниках (базових речовинах) процедуру ультразвукового диспергування було виключено, оскільки в нещодавно опублікованих роботах [17-20] було показано, що процедура ультразвукового диспергування нанофлюїдів може сприяти утворенню кластерів.

Технологія підготовки зразків нанофлюїдів складалася з декількох етапів. Визначену масу кристалів фулерена C_{60} розчиняли у відомій кількості базових рідин без інтенсивного механічного впливу та витримували в герметичній пробірці (без контакту з повітрям) протягом 15 діб за температури близько 60 °C. Після періодичного неінтенсивного перемішування компонентів розчинів спостерігалось осадження нерозчинених кристалів C_{60} на дно пробірки

Отримані насичені розчини фулерена C_{60} у базових речовинах акуратно відокремлювали від осаду з нерозчиненими кристалами фулерена C_{60} на дні пробірки. Залишки розчинів фільтрували та зважували з метою коректного визначення концентрації отриманих насичених розчинів. Другий етап технології отримання зразків полягав у розведенні насичених розчинів базовими речовинами. Маса компонентів розчинів визначалася з використанням електронних аналітичних ваг AND GR-300 з невизначеністю ± 0.0003 г. Масова концентрація отриманих зразків наведена в таблиці 1

Фотографії отриманих зразків насичених розчинів фулерена C_{60} у базових речовинах наведені на рисунку 1.

Таблиця. Концентрації зразків розчинів базових речовин із фулереном C_{60}

№	Зразок	Концентрація, мас %	№	Зразок	Концентрація, мас %
1	Тетралін/ C_{60}	0.0595	7	Тетралін/ C_{60}	0.9597
2	Тетралін/ C_{60}	0.1763	8	н-эйкозан / C_{60}	0.01
3	Тетралін/ C_{60}	0.5573	9	н-эйкозан / C_{60}	0.02
4	Тетралін/ C_{60}	0.6882	10	н-эйкозан/ C_{60}	0.04
5	Тетралін/ C_{60}	0.7992	11	Suniso 3GS/ C_{60}	0.5
6	Тетралін/ C_{60}	0.8328	12	Suniso 3GS/ C_{60}	1



Рис. 1. Фотографії зразків досліджуваних розчинів: а - н-ейкозан/ C_{60} ; б - Тетралін/ C_{60} ; с -компресорне масло Suniso 3GS/ C_{60} .

2. Результати дослідження та дискусія. З метою контролю можливої зміни складу технічних нанофлюїдів під час тривалого використання в енергетичному устаткуванні може використовуватися метод спектральної спектрофотометрії. Для розв'язання цієї задачі має бути отримана інформація про залежності спектральних коефіцієнтів поглинання від довжини хвилі світла і концентрації домішок фулерена C_{60} в отриманих зразках технічних нанофлюїдів. Крім того, спектрограми несуть цінну інформацію про зміни концентрації фулерена C_{60} у базових рідинах і трансформації розмірів агрегатів фулерена в базових рідинах під час їх використання в енергетичному обладнанні.

Дослідження спектральних коефіцієнтів поглинання проведено на спектрофотометрі Ulab102UV. Як рідини порівняння в проведених дослідженнях використовували чисті зразки мастила Suniso 3GS/ C_{60} , н-ейкозану і тетраліну. Термостатування зразків забезпечувалося за рахунок установки в кюветному відділенні спектрофотометра контейнера з термоакумулюючим матеріалом (парафін/ C_{60} [6]). Запропонована схема регулювання температури оптичних кювет дала змогу проводити термостатування в інтервалі температур від 25 до 50 °С протягом 6 годин. Температуру зразків вимірювали мідно-константановою термопарою, яка була встановлена в кюветі (довжина оптичного шляху 3.087 мм). Вимірювання термодетектора термопар проводилося мультиметром Rigol DM3064. Невизначеність вимірювання температури зразків не перевищувала 0.35 °С.

Проведені оптичні дослідження показують, що структурні перетворення в нанофлюїдах після завершення підготовки зразків тривають досить тривалий час (див. рис. 2).

З наведеної на рис. 2 інформації випливає, що для нанофлюїдів тетралін/ C_{60} з великою концентрацією фулеренів (0.9597%) процеси формування агрегатів тривають досить довго. Навпаки, чим менша концентрація фулеренів у тет-

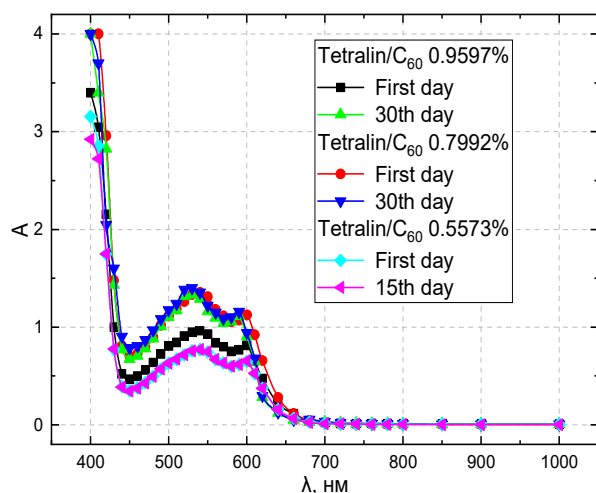


Рис. 2. Впливи часу зберігання зразків на спектральні коефіцієнти поглинання нанofлюїду тетралін/ C_{60} при температурі 25 °С

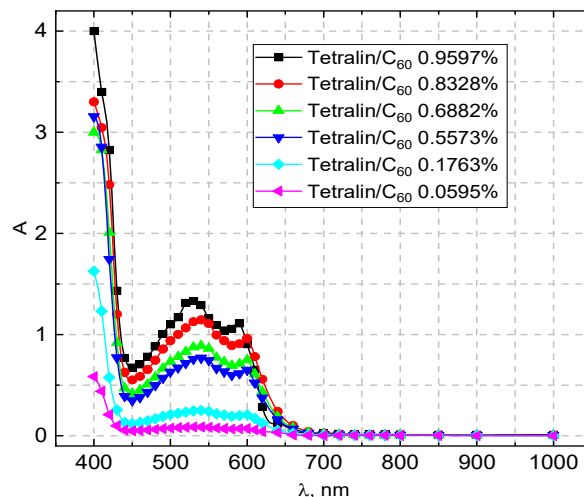


Рис. 3. Залежності спектральних коефіцієнтів поглинання від довжини хвилі світла для зразків тетралін/ C_{60} різного складу за температури 27 °С.

раліні, тим швидше формується його структура. Крім того, слід зазначити, що приготовані нанofлюїди слід зберігати в непрозорих посудинах (без доступу світла).

Отримана інформації про залежності спектральних коефіцієнтів поглинання від довжини хвилі світла для зразків тетралін/ C_{60} різного складу наведені на рис. 3.

З наведених на рисунку 3 спектрограм випливає, що зі збільшенням концентрації фулерена C_{60} значення спектральних коефіцієнтів поглинання для розчинів тетралін/ C_{60} збільшуються. Спектрограми мають монотонний характер, що свідчить про присутність у тетраліні не тільки молекул фулерена, а й агрегатів фулеренів C_{60} . Наявність точок екстремуму на залежностях спектральних коефіцієнтів поглинання в інтервалі довжин хвиль від 450 до 650 нм вказує, що в нанofлюїдах присутні агрегати (наночастинки) різних розмірів.

Стійкий у певному інтервалі довжин хвиль (від 450 до 650 нм) екстремум на спектрограмах вказує на збільшення кількості кластерів цілком певного нанорозміру зі зростанням концентрації фулерена C_{60} . В інтервалі довжин хвиль світла від 700 до 1000 нм спектральні коефіцієнти поглинання мають дуже невелике значення. Тому можна стверджувати, що великі агрегати в отриманих зразках тетралін/ C_{60} відсутні.

Аналогічні висновки можна сформулювати, аналізуючи спектрограми для нанofлюїдів компресорне мастило Suniso 3GS/ C_{60} (див. рис. 4). Варто звернути увагу, що отримані спектрограми, також як і для нанofлюїдів тетралін/ C_{60} , підтверджують висновок про те, що фазові трансформації в отриманих зразках нанofлюїдів продовжуються досить тривало. Процес формування певного розподілу агрегатів фулерену різного розміру триває протягом кількох днів. Чим більша концентрація фулеренів в мастилі Suniso 3GS/ C_{60} тим довше триває процес формування стійкого розподілу агрегатів певних розмірів. Із зіставлення

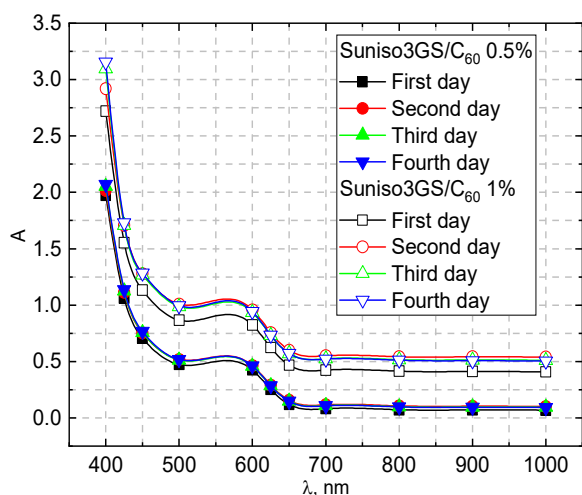


Рис. 4 - Залежності спектральних коефіцієнтів поглинання від довжини хвилі для зразків Suniso 3GS/ C_{60} різного складу за температури 30 °C

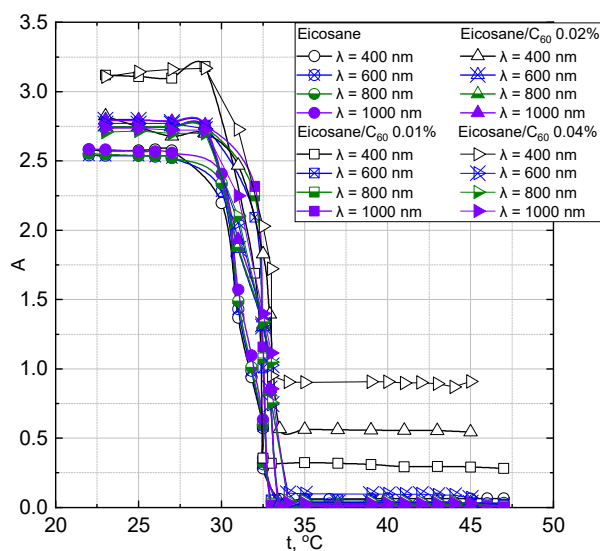


Рис. 5. Залежності спектральних коефіцієнтів поглинання від довжини хвилі для зразків н-ейкозан/ C_{60} різного складу за температури 23 – 47 °C

отриманих спектрограм для двох нанофлюїдів (Suniso 3GS/ C_{60} і тетралін/ C_{60}) можна дійти такого висновку: під дією міжмолекулярної взаємодії між молекулами фулерену та молекулами базових рідин, а також взаємодії кластерів різного розміру, що утворилися, між собою гістограми розподілу кластерів за розмірами приблизно зберігаються.

Для коректної інтерпретації інформації щодо калоричних властивостей композиційних термоакумулюючих наноматеріалів з фазовими переходами необхідна інформація про структурні перетворення під час плавлення (кристалізації). З цією метою було проведено дослідження коефіцієнтів поглинання для модельного наноматеріалу н-ейкозан/ C_{60} . З наведеної на рисунку 5 інформації випливає, що поблизу температури фазового переходу зразків н-ейкозан/ C_{60} спектральні коефіцієнти поглинання світла різко збільшують своє значення. Цей ефект є наслідком багаточастинкового розсіювання світла на численних флуктуаціях густини твердої фази, що зароджується, у розчині н-ейкозан/ C_{60} за умови збереження переохолодженої рідкої фази н-ейкозану.

Н-ейкозан за температур, нижчих за температуру плавлення, залишається в переохолодженій рідкій фазі, а за подальшого зниження температури реалізується фазовий перехід рідина - ротаційна фаза - кристалічна фаза (триклінна сингонія). Домішки фулерена C_{60} сприяють підвищенню спектральних коефіцієнтів поглинання в рідкій фазі за всіх довжин хвиль. Зі зменшенням довжини хвилі ефект впливу фулерена C_{60} на значення спектральних коефіцієнтів поглинання стає більш значним.

Висновки:

1. Проведено експериментальне дослідження впливу фулерена C_{60} на значення спектральних коефіцієнтів поглинання в інтервалі довжин хвиль світла від 400 до 1000 нм для різних складів нанофлюїдів: н-ейкозан / C_{60} ;

тетралін/ C_{60} ; компресорне мастило Suniso 3GS/ C_{60} . З отриманих результатів можна сформулювати такі висновки.

2. З проведених досліджень випливає, що процес розчинення фулеренів і формування агрегатів має тривалий характер.
3. Наявність точок екстремуму на залежностях спектральних коефіцієнтів поглинання для нанофлюїдів тетралін/ C_{60} і компресорне мастило Suniso 3GS/ C_{60} в інтервалі довжин хвиль від 450 до 650 нм вказує на те, що в нанофлюїдах присутні не лише молекули фулерен C_{60} , а й агрегати (наночастинки) різних розмірів.
4. Збільшення концентрації домішок фулерена C_{60} у технічних рідинах тетралін/ C_{60} і компресорна мастило Suniso 3GS/ C_{60} сприяє збільшенню значень коефіцієнтів поглинання в інтервалі довжин хвиль від 400 до 700 нм, що вказує на відсутність великих агрегатів C_{60} у рідкій фазі.
5. Домішки фулерена C_{60} при охолодженні н-ейкозану сприяють руйнуванню метастабільних структур і реалізації ротаційної фази.

Таким чином, встановлені в результаті проведеного дослідження концентраційні залежності селективних коефіцієнтів поглинання світла для різних за складом нанофлюїдів відкривають можливості вивчення стійкості різних зразків технічних рідин під час їх застосування в енергетичному обладнанні.

ЛІТЕРАТУРА:

1. *Lamosa R. A., Motovoy I., Khliiev N., Nikulin A., Khliyeva O., Moita A. S., .. del Barrio Elena P.* Tetralin+ fullerene C_{60} solutions for thermal management of flat-plate photovoltaic/thermal collector. // *Energy Convers. Manage.* – 2021. – Vol. 248. – P. 114799. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114799>.
2. Железний В.П., Семенюк Ю.В., Хлиева О. Я., Лукьянов Н.Н., Никулин А.Г., Никулина А.С. Перспективы применения нанотехнологий в холодильной технике. Часть 1. Теплофизические свойства нанофлюидов. / под ред. В.П. Железного. – Одесса: «Феникс». 2019. – 313с.
3. *Zhelezny V.P.* Viscous behavior of o-xylene/fullerene C_{60} solutions / *V.P. Zhelezny, K.Yu. Khanchych, I.V. Motovoy, A.S. Nikulina* // *Journal of Molecular Liquids.* – 2021. – V. 328. – P. 11541.
4. *Motovoy I V; Zhelezny V P; Khliyeva O Ya; Melnik Ye Yu; Diachenko I A; Dmitriev Ye D.* Density, specific heat capacity and viscosity of fullerene C_{60} solutions in tetralin // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2020. – Vol 1683. – 032027. DOI: 10.1088/1742-6596/1683/3/032027.
5. *Kornievysh S., Zhelezny V., Khliyeva O., Shymchuk M., Volgusheva N.* A study of the influence of the fullerene C_{60} additives in compressor oils of various viscosities on the refrigerator performance parameners // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.* – 2020. – Vol. 5/8 (107). – P. 56-62.
6. *Vitaly Zhelezny , Dmytro Ivchenko , Yana Hlek , Olga Khliyeva , Paweł Zajdel , Kostyantyn Shestopalov, Nikita Khliiev, Yaroslav Grosu* Effect of fullerene C_{60} on phase transition enthalpy of paraffin wax: Calorimetry and structural analysis // *Journal of Energy Storage.* – 2023. – Vol. 72. – 108713

- <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108713>.
7. *Michaelides E.E.S.* Nanofluidics: thermodynamic and transport properties. // Springer International Publishing: Switzerland. – 2014. – 335 p. <http://doi.org/10.1007/978-3-319-05621-0>.
8. *Mchedlov-Petrosyan, N.O.* Fullerenes in liquid media: an unsettling intrusion into the solution chemistry // Chemical reviews. – 2013. – Vol. 113. – P. 5149–5193.
9. *Zhelezny V. P., Khanchych K. Y., Motovoy I. V., Nikulina A. S.* On the nonmonotonous behavior of the thermal properties of fullerene C₆₀/o-xylene solutions // J. Mol. Liq. – 2021. – Vol. 338. – P. 116629. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116629>.
10. *Zhelezny V., Motovoy I., Khanchych K., Sechenyh V., Hlek Y.* Temperature and concentration dependencies of the saturated vapor pressure for the solutions of nanoparticles Al₂O₃ in isopropanol and fullerenes C₆₀ in o-xylene // J. Mol. Liq. – 2020. – Vol. 319. – P. 114362. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114362>
11. *Zhelezny V, Khliyeva O, Motovoy I, Lukianov N.* An experimental investigation and modelling of the thermal and caloric properties of nanofluids isopropyl alcohol-Al₂O₃ nanoparticles. // Thermochim. acta. – 2019. – Vol. 678. – P. 178296. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.05.011>.
12. *Dey D., Kumar P., Samantaray S.* A review of nanofluid preparation, stability, and thermo-physical properties. // Heat Transfer – Asian Research. – 2017. – Vol. 46(8). – P. 1413-1442. <https://doi.org/10.1002/htj.21282>.
13. *Mehta B., Subhedar D., Pancha H., Said Z.* Synthesis, stability, thermophysical properties and heat transfer applications of nanofluid. A review. // J. Mol. Liq. – 2022. – Vol. 364. – P. 120034. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120034>.
14. *Chakraborty S., Panigrahi P. K.* Stability of nanofluid: A review // Appl. Therm. Eng. – 2020. – Vol. 174. – P. 115259. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115259>
15. *Allan Takudzwa Muzhanje, M.A. Hassan, Shinichi Ookawara, Hamdy Hassan* An overview of the preparation and characteristics of phase change materials with nanomaterials // Journal of Energy Storage. – 2022. – Vol. 51. – P. 104353
16. *Kozlov, A.V., Kolker, A.M., Manin, N.G., Islamova, N.I.* Polythermal study of C₆₀ solubility in tetralin // Mendeleev Communications. – 2007. – Vol. 17. – P. 362–363.
17. *Mchedlov-Petrosyan N.O.* Fullerenes in molecular liquids. Solutions in “good” solvents: Another view // J. Molec. Phys. – 2011. – Vol. 161(1), P. 1-12. <http://doi.org/10.1016/j.molliq.2011.04.001>.
18. *Mchedlov-Petrosyan N. O., Marfunin M. O.* Formation, Stability, and Coagulation of Fullerene Organosols: C₇₀ in Acetonitrile–Toluene Solutions and Related Systems. // Langmuir. – 2021. – Vol. 37 (23). – P. 7156–7166. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00722>
19. *Mchedlov-Petrosyan N. O., Marfunin M. O., Tykhonov V.O., Shekhovtsov S.V.* Systems. // Langmuir. – 2022. – Vol. 38 (32). – P. 10000–10009 <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c01408>
20. *Makhmanov, U.; Ismailova, O.; Kokhkharov, A.; Zakhidov, E.; Bakhramov, S.*

Features of self-aggregation of C_{60} molecules in toluene prepared by different methods. // Physics Letters A. – 2016. – Vol. 380 (24). – P. 2081-2084. DOI: 10.1016/j.physleta.2016.04.030

Zheleznyi V.P., Borisov V.O., Kvasnytskyi B.A., Shumskyi O.A., Ivchenko D.O.

Influence of fullerene C_{60} impurities on spectral light absorption coefficients in technical fluids

SUMMARY

Fullerene impurities in fluids have a significant influence on their thermophysical properties. Therefore, the use of various substances and materials with fullerene impurities opens up wide opportunities for improving the energy efficiency of equipment in which nanofluids are used: phase transition thermoaccumulative materials, working bodies and heat carriers. However, technological progress associated with the introduction of nanotechnologies in various equipment is largely hindered by the still unsolved problem of sedimentation and aggregation stability of nanofluids. And not only at the stage of nanomaterial production, but also during long-term operation in the equipment. The most reliable information about changes in the composition and structure of nanofluid can be obtained by spectral spectrophotometry. The proposed paper presents the results of the study of spectral absorption coefficients for several nanofluids: tetralin/fullerene C_{60} , n-eicosane/fullerene C_{60} and Suniso 3GS/ C_{60} compressor oil. Samples of different compositions were obtained within the framework of the proposed nanofluid creation technology. Spectrograms were obtained for the studied samples, from which it follows that with increasing concentration of fullerene C_{60} the spectral absorption coefficients increase in the interval of light wavelengths from 400 to 700nm. The presence of extremum points on the dependences of spectral absorption coefficients of nanofluids tetralin/ C_{60} and Suniso 3GS/ C_{60} compressor oil in the wavelength range from 450 to 650nm indicates that not only fullerene C_{60} molecules but also aggregates (nanoparticles) of different sizes are present in nanofluids.

Keywords: *nanofluid; fullerene C_{60} ; sedimentation and aggregation stability; spectrogram; aggregates*

УДК 53.082.55; 539.22

Фудулей Н.О.¹, Хорольський О.В.²

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

E-mail: nata.fudulei@gmail.com

²Полтавський національний педагогічний університет імені В.Г. Короленка

E-mail: khorolskiy.alexey@gmail.com

Волюметрия водних розчинів альбумінів в околі особливої точки

У роботі наведено результати дослідження густини та контракції водних розчинів сироваткового альбуміну людини в залежності від концентрації розчину. Показано, що розведення фармакологічних форм максимальних концентрацій 20% дозволяють відокремити окіл особливої точки, концентрація якої співпадає з нативними значеннями протеїнів у плазмі крові. Особливості поведінки густини розчинів добре узгоджуються з даними по показникам рН та заломлення світла.

Ключові слова: вода, протеїни, альбумін, розчини, густина, контракція.

Вступ. Структура і властивості білків продовжують залишатися в центрі уваги медиків, хіміків, фізиків та інших дослідників. Особливості зміни структури білків при розчиненні у воді та водних розчинах є одними з провідних питань біофізики та фізики рідин і рідинних систем [1]. У цій статті ми зосередимося на перетвореннях, які відбуваються з макромолекулами сироваткового альбуміну людини у водних розчинах.

Сироватковий альбумін людини (ЛСА, далі – альбумін) складається з 585 амінокислотних залишків, об'єднаних в єдиний макромолекулярний ланцюг з молекулярною масою 66.5 кДа [2]. У кристалічному стані макромолекула альбуміну згорнута в компакту конформацію правильної трикутної призми у формі серця з розмірами ~ 80 Å та ~ 30 Å [3]. Доменна структура альбуміну загальноприйнятою. При фізіологічних значеннях рН вторинна структура ЛСА складається з альфа-спіралей (50-68%) і бета-складок (16-18%), стабілізованих водневими зв'язками, а також неупорядкованої частини макромолекулярного ланцюга [2, 3, 4]. За рахунок 17 дисульфідних зв'язків між залишками цистеїну альфа-спіралей формується третинна структура альбуміну: утворюються три домени, кожен з яких утворений субдоменами з трьох альфа-спіралей, а гідрофобні взаємодії між доменами визначають глобулярну структуру білку [2, 3].

При розчиненні у воді, водних і біологічних розчинах повинна порушуватися жорстка конформація макромолекул альбуміну внаслідок взаємодії з водою. Найбільшою мірою це стосується тих особливостей будови альбуміну, які зумовлені кулонівськими силами. При розчиненні відбувається незначний перерозподіл локально заряджених ділянок макромолекули альбуміну, що змінює її гідрофільні та гідрофобні властивості. Це може бути причиною компактизації макромолекул альбуміну, тобто зменшення розміру макромолекули, а переважання гідрофільних взаємодій може сприяти перетворенню компактної доменної структури на квазілінійну [2, 5]. Тому як гідрофобні, так і гідрофільні взає-

модії можуть сприяти руйнуванню доменної структури альбуміну в розчині, яка притаманна кристалічному стану білка.

Розчинення макромолекул альбуміну у воді можна розглядати як внутрішній структурний фазовий перехід. Структурні перетворення макромолекули альбуміну також змінюватимуть структуру водного середовища. Особливості такого фазового переходу може бути досліджена різними фізико-хімічними методами: малокутовим розсіюванням нейтронів [6, 7], малокутовим рентгенівським розсіюванням [8], ЯМР спектроскопією з імпульсним градієнтом магнітного поля [9, 10], атомно-силовою мікроскопією [11], гелпроникною хроматографією [12], динамічним розсіюванням світла [13, 14], капілярною віскозиметрією [15, 16], денсиметрією (волюмометрією) [17,18].

Денсиметрія (волюмометрія) дозволяє досліджувати об'ємні властивості білків та їх низькомолекулярних аналогів для вивчення конформаційних переходів білків, а також взаємодій типу білок-розчинник, білок-ліганд і білок-білок. У роботі [19] виділяють дві основні причини для аномально швидкого зростання густини плазми крові, розбавленої ізотонічним розчином: по-перше, це зміна характеру просторового впорядкування протеїнів (олігомеризація альбуміну), а по-друге, це зміна внутрішньої структури протеїнів внаслідок їх взаємодії між собою за посередництвом водного оточення.

Вплив значення рН і солей на парціальний молярний об'єм альбуміну при низьких концентраціях білка у водних розчинах при 298,15 К досліджували експериментально за допомогою вимірювань густини у роботі [Jirasek2018]. У діапазоні значень рН від 3,0 до 9,0 вплив рН на парціальний молярний об'єм альбуміну виявився незначним, незважаючи на структурний перехід, який зазнає білок в ізоелектричній точці.

Таким чином, у даній роботі ми зосередилися на використанні волюмометрії для водних розчинів альбуміну для концентрацій від фармакологічної форми 20% до околу особливої точки, якою є концентрація протеїну наближена до нативних значень у плазмі крові.

1. Особлива точка водних розчинів САЛ. Нами визначався показник рН для розчинів САЛ отриманих розведенням фармакологічної форми 20% (20 г/мл). Він вимірювався іономером И-160М з комбінованим електродом порівняння, похибка якого становить $\pm 0,02$ одиниці рН, темостатуванням з точністю 0,2К при температурі 300К. Розведення проводилось фізіологічним розчином 0,09% NaCl або водою для ін'єкцій. Останній вид розчинів (вода - альбумін) використовувався при проведенні всіх інших видів експериментів.

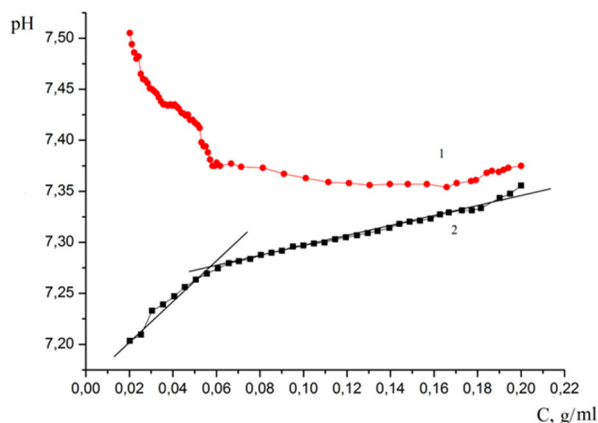


Рис.1. Залежність рН від концентрації для розчину сироваткового альбуміну людини при розбавленні водою (1) та фізіологічним розчином (2)

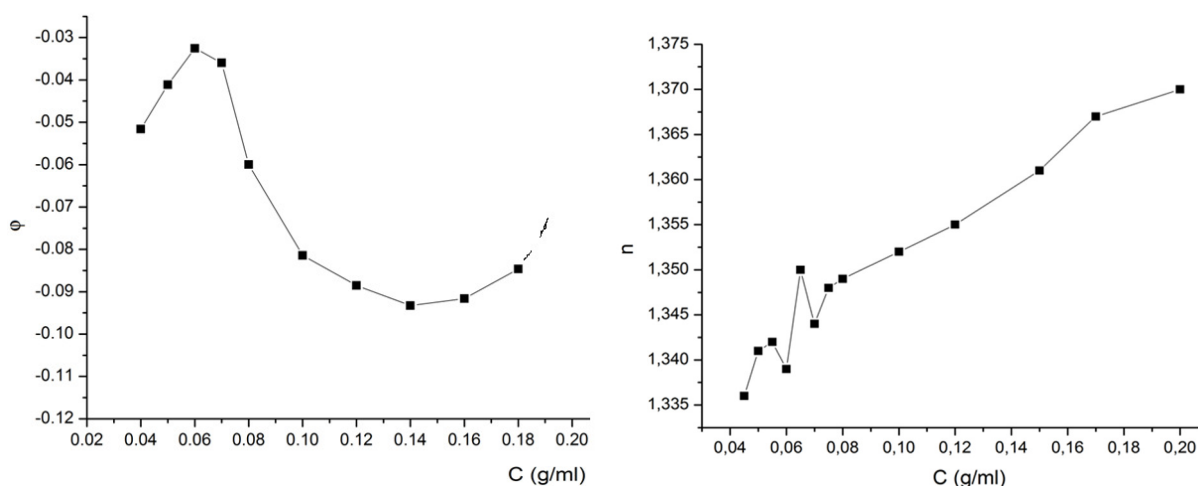


Рис. 2. Контракція ϕ та показник заломлення n водного розчину сироваткового альбуміну людини в залежності від масової долі альбуміну

З залежностей очевидно, що як і при розведенні нативної плазми крові, так і для розчинів альбуміну є особлива точка у розчині, яка відповідає концентрації білкового компоненту у плазмі нормальної крові – 0.06 г/мл. У попередніх роботах [18] було показано, що зменшення концентрації протеїнів у плазмі до 0.9 від нормального значення призводять до змін, що можуть розглядатися як структурні переходи. Отримані нами залежності (Рис.1) показують, що і для найпростішої підсистеми крові (розчин вода альбумін) можна твердити, що вона може бути чинником гомеостазу, але за концентрацій не менших за 0.9 від нативної.

2. Густина та контракція водних розчинів альбуміну. У роботах по особливим точкам водних розчинів спиртів [20] було показано що такий параметр, як контракція, яка є відносним надмірним об'ємом при утворенні розчину з вихідних компонентів, несе інформації про асоціацію молекул значно більше, ніж густина, або питомий об'єм на молекулу. Контракцією називають зміну об'єму суміші компонент, відносно суми вихідних об'ємів компонент, й визначають

співвідношенням: $\phi = \frac{V_{12}}{V_1 + V_2} - 1$, де V_{12} – об'єм суміші, V_1 , V_2 – об'єми компо-

нент. Експерименти по дослідженню контракції для розчину сироваткового альбуміну майже відсутні.

Головна проблема при такому дослідженні - це густина альбуміну, який складно взяти за вихідний параметр, оскільки молекули значно змінюються за різних чинників. Але ми можемо розрахувати об'єм протеїнів, вважаючи, що при наших експериментах форма і об'єм молекул альбуміна стала, а його молекулярна маса відома. Тож, якщо ми розводимо вихідний розчин 20 г/мл, то вихідний об'єм білку у всіх розчинах при розведенні будемо вважати сталим – сумою об'ємів всіх молекул, розміри яких відомі: 80x40x30 ангстрем.

Результати експериментів по визначенню контракції водних розчинів САЛ при $T=6^\circ\text{C}$ та показнику заломлення тих самих розчинів представлені на рис.2. Очевидно, що, в околі особливої точки розчинів, що збігається з нативною кон-

центрацією протеїнів у крові, спостерігається екстремум контракції. При цьому, залежність показника заломлення стає складною саме у околі цієї точки на відміну від монотонної залежності на всьому іншому концентраційному інтервалі. Такі процеси характерні і для таких простих систем як водні розчини спиртів, де в околі особливої точки спостерігається не тільки наявність відхилення від монотонних залежностей різних параметрів, а і довготривале встановлення рівноважного стану після утворення розчину. Дослідження встановлення рівноваги для біологічних розчинів майже неможливе внаслідок агресивності до них оточуючого середовища, особливо мікробіологічна активність. Проведені нами досліди з овоальбуміном показали, що альбуміни абсолютно різного походження мають спільні характеристики, а їх дія, як одного з чинників процесів молекулярного транспорту у крові, універсальна.

Висновки

1. Залежність показника pH від концентрації при розбавленні фармакологічних форм альбуміну максимальних концентрацій дозволяють підтвердити наявність особливої точки простої підсистеми крові вода-альбумін з концентрацією 0.06 г/мл, вище якої можна говорити про неї як одного з чинників гомеостазу крові.

2. Особливості контракції та показника заломлення водних розчинів альбуміну в околі концентрації 0.06 г/мл підтверджують, що там проходять структурні перетворення, а спільні характеристики альбуміна людини та овоальбуміна говорять про універсальність його як одного з чинників обмінних процесів у багатьох біосистемах.

Література:

1. *Fenimore PW, Frauenfelder H, Magazù S, et al.* Concepts and problems in protein dynamics. // *Chem Phys.* – 2013. – Vol. 424. – P. 2-6.
2. *Peters Jr T* All about albumin: biochemistry, genetics, and medical applications. Academic Press, 1996. – 432p.
3. *He X.M., Carter D.C.* Atomic structure and chemistry of human serum albumin. // *Nature.* – 1992. – Vol. 358. – P. 209-215
4. *Majorek KA, Porebski PJ, Dayal A, et al.* Structural and immunologic characterization of bovine, horse, and rabbit serum albumins // *Mol Immun.* 2012.– Vol. 52. – P. 174-182.
5. *Carter D.C., Ho J.X.* Structure of serum albumin. // *Adv Protein Chem.* – 1994. – Vol. 45. – P. 153-203.
6. *Akdogan Y., Reichenwallner J., Hinderberger D.* Evidence for Water-Tuned Structural Differences in Proteins: An Approach Emphasizing Variations in Local Hydrophilicity // *PLoS ONE* 2012. – Vol. 7. – P. e45681.
7. *Sjöberg B., Mortensen K.* Interparticle interactions and structure in nonideal solutions of human serum albumin studied by small-angle neutron scattering and Monte Carlo simulation. // *Bio-phys Chemist.* – 1994. – Vol. 52. – P. 131-138.
8. *Varga B, Migliardo F, Takacs E, et al.* Neutron scattering studies on dUTPase complex in the presence of bioprotectant systems // *Chem Phys.* – 2008. – Vol. 345. – P. 250-258.
9. *Olivieril J.R., Craievich A.F.* The subdomain structure of human serum albumin in solution under different pH conditions studied by small angle X-ray scattering // *Eur Biophys J.* – 1995. Vol. 24. – P. 77-84.

10. Wilkins DK, Grimshaw SB, Receveur V, et al. (1999) Hydrodynamic radii of native and denatured proteins measured by pulse field gradient NMR techniques // *Biochem* 38: 16424-16431.
11. Magazù S. NMR, static and dynamic light and neutron scattering investigations on polymeric aqueous solutions. // *J Mol Struct.* – 2000. – Vol. 523. – P. 47-59.
12. Chicea D, Chicea R, Chicea L.M. HSA particle size characterization by AFM. // *Rom Reports Phys.* – 2013. – Vol. 65. – P. 178-185.
13. Qian J., Tang Q., Cronin B., et al. Development of a high performance size exclusion chromatography method to determine the stability of human serum albumin in a lyophilized formulation of Interferon alfa-2b // *J Chromatogr A.* – 2008. – Vol. 1194. – P. 48-56.
14. Maslova M.N., Zaritskiy A.R., Chaykov L.L. The blood plasma particles sizes oscillations observed by dynamic light scattering // *Biophys J.* – 2014. – Vol. 106. – P. 457a-458a.
15. Jachimska B., Wasilewska M., Adamczyk Z. Characterization of globular protein solutions by dynamic light scattering, electrophoretic mobility, and viscosity measurements. // *Langmuir.* – 2008. – Vol. 24. – P. 6866. <https://doi.org/10.1021/la800548p>
16. Chalikian T.V. Volumetric Properties of Proteins // *Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure.* – 2003. – Vol. 32(1). – P. 207–235. doi: 10.1146/annurev.biophys.32.110601.141709
17. Rani, R., Rajput, S., Sharma, K., & Baboria, V. Volumetric and viscometric properties of amino acids in aqueous solutions of various drugs at different temperatures: A review. // *Molecular Physics.* 2021. – Vol. 120(4). <https://doi.org/10.1080/00268976.2021.1992029>
18. Malomuzh, N. P., Bulavin, L. A., Gotsulskiy, V. Y., & Guslisty, A. A. Characteristic Changes in the Density and Shear Viscosity of Human Blood Plasma with Varying Protein Concentration // *Ukrainian Journal of Physics.* – 2020. – Vol. 65(2). – P. 151. <https://doi.org/10.15407/ujpe65.2.151>
19. Iqbal, M., & Verrall, R. E. Volumetric properties of aqueous solutions of bovine serum albumin, human serum albumin, and human hemoglobin // *The Journal of Physical Chemistry.* – 1987. – Vol. 91(7). – P. 1935–1941. doi:10.1021/j100291a050
20. Гоцульський В.Я., Маломуж Н.П., Чечко В.Е. Особые точки водно-спиртовых растворов // *Журнал физической химии.* – 2015. – Т. 89 (2). – С. 225-232. DOI: [10.7868/S0044453715020119](https://doi.org/10.7868/S0044453715020119)

N.O. Fuduley, O.V. Khorolskyi

Volumetry of aqueous albumin solutions in the vicinity of a specific point

SUMMARY

The paper presents the results of a study on the density and contraction of aqueous solutions of human serum albumin as a function of solution concentration. The obtained dependence of the pH of the solutions on concentration, when diluting pharmacological forms of albumin at maximum concentrations, confirms the presence of a specific point in the simple subsystem of blood – the water-albumin solutions with a concentration of 0.06 g/ml, above which it can be considered as one of the factors of blood homeostasis. It is shown that dilution of pharmacological forms at maximum concentrations of 20% allows isolating the region around the specific point, whose concentration coincides with native protein values in blood plasma. The behavior of solution density aligns well with data on pH and refractive index. The characteristics of contraction and refractive index of aqueous albumin solutions near the specific point confirm that structural transformations occur there, and the common features of human albumin and ovalbumin indicate its universality as one of the factors in metabolic processes across many biosystems.

Keywords: water, proteins, albumin, solutions, density, contraction.

ТЕПЛОМАСООБМІН

УДК 536.46

Орловська С. Г.

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, Одеса, Україна,
вул. Дворянська, 2, 65082, e-mail: svetor25@gmail.com

Вплив розподілу температури по вуглецевій частинці на характеристики її спалахування і горіння

В роботі проведено дослідження щодо впливу теплового потоку теплопровідністю в глибину вуглецевої частинки на характеристики її займання, горіння і згасання в нагрітому до високої температури повітрі.

Проведено фізико - математичне моделювання процесів високотемпературного тепломасообміну та кінетики паралельних хімічних реакцій на поверхні вуглецевих частинок, що дало змогу визначити період індукції, час та температуру горіння частинок, критичні діаметри, при яких відбувається їх згасання. Проведено аналіз впливу температурного градієнту вздовж радіуса частинки, визваного неодноразовим прогріванням шарів вуглецевого масиву, на ці характеристики. Дослідження виконувались для вуглецевих частинок з початковими діаметрами $0,2 \div 1$ мм для інтервалу температур газу $1200 \div 1400$ К, які зазвичай реалізуються в топкових устроях.

В результаті вивчення динаміки прогрівання частинок встановлено, що спостерігаються значні градієнти температури по радіусу частинки, як в момент займання, так і в момент її згасання. При згасанні температурні градієнти набагато вищі. Для досліджуваних інтервалів температур газу та діаметрів частинок при згасанні різниця температур центру та поверхні частинок становить в середньому $400 \div 500$ К. В момент займання частинок температура їх центру нижча за температуру поверхні на $100 \div 400$ К, і ця різниця тим більша, чим більший початковий діаметр частинки і вища температура газу. Доведено, що неврахування нерівномірності прогрівання частинок в глибину вуглецевого масиву призводить до неточності визначення основних характеристик займання і горіння для досліджуваного інтервалу діаметрів частинок: для періоду індукції - на 50%, для часу горіння від 7% до 17%, температури горіння - на 100 К, для діаметру, що характеризує згасання, приблизно на 5 мкм. Доведено на необхідність врахування температурного градієнта особливо на стадії займання частинок.

Ключові слова: тепломасообмін, займання, горіння, згасання, вуглецеві частинки, градієнт температури, період індукції, час горіння.

Вступ. Перетворення вуглецевого палива при високих температурах вивчається протягом багатьох років, що має важливе значення як для теоретичних досліджень, так і для практики його спалювання та газифікації. Вугілля є найстарішим мінеральним ресурсом, що використовується як енергопостачання. Тим не менш, його спалювання має серйозні екологічні наслідки, пов'язані з викидами газів та пилу в атмосферу [1,2]. Вугілля містить значну кількість елементів, таких як сірка, азот та інші (хлор, важкі метали). Спалювання вугілля супроводжується шкідливими викидами в довкілля оксидів сірки та азоту. У зв'язку зі зростанням використання вугілля ці екологічні проблеми стають де-

далі актуальнішими. Вирішення цього завдання можливе лише з удосконаленням існуючих технологій шляхом оптимізації процесів спалювання та газифікації палива [3].

Горіння вугільного палива є складним процесом, який включає послідовні, частіше послідовно-паралельні стадії: вихід летких речовин, спалахування та горіння летких речовин [4-6], запалювання і горіння коксового залишку (вуглецю), виникнення продуктів згорання (газоподібних і твердих), які є шкідливими для навколишнього середовища. Стадія гетерогенного окислення вуглецю є основним процесом, що відбувається при високотемпературній переробці вугілля, і протікає одночасно або після виходу летких речовин, залежно від умов реакції [13]. Час, необхідний для згорання частинки коксу, може бути на кілька порядків більше, ніж час виходу летких речовин, і часто є етапом, що визначає швидкість загального згорання пилоподібного палива.

Розробка ефективних режимів використання диспергованих натуральних палив в енергетичних устроях потребує знань щодо характеристик високотемпературного тепломасообміну паливно-газових систем в залежності від параметрів процесу. Одним із таких найважливіших параметрів є температура, яка впливає, як на інтенсивність тепломасообміну, так і на кінетику реагування твердої фази з активним газом. Температура є ключовим параметром для визначення [7]: швидкості реакції горіння; розрахунку теплового потоку між частинками та навколишнім середовищем, концентрацій газоподібних компонент - продуктів реакції. Температура частинки корелює з такими досліджуваними параметрами, як зміна діаметру частинок, втрата їх маси, час згорання тощо.

Окрім того, іншими досліджуваними параметрами можуть бути [7]:

час горіння частинок як функція розміру частинок за різних температурних умов процесу; період індукції - час прогріву частинок до моменту займання [8]; в експериментах цей момент позначається появою полум'я на поверхні частинки або перевищенням її температури над температурою газу [7]; зміна діаметру та втрата маси частинок під час згорання.

Процеси тепломасообміну, запалення і горіння частинок можна вивчати за допомогою програмного моделювання фізико-хімічних і газодинамічних процесів, що відбуваються при різних способах використання пиловугільних систем [9]. Розробка фізико-математичних моделей, проведення розрахункових досліджень є оптимальним методом для розуміння процесів, які відбуваються в реальних умовах. Це дає можливість також прогнозувати поведінку паливних систем за умов, коли проведення експерименту неможливе. Аналіз літературних джерел показав, що в переважній кількості робіт, присвячених фізико-математичному моделюванню високотемпературних процесів, вивчення динаміки поведінки твердої фази в газоподібному середовищі робилося в припущенні, що частинки вугілля, потрапляючи в камеру згорання, миттєво прогріваються на всю глибину до температури її поверхні. В деяких роботах враховується фактор поступового прогрівання твердої фази [10, 11]. Але відсутні роботи щодо вивчення впливу температурного градієнта по вуглецевому ма-

сиву на характеристики горіння для широкого інтервалу температур і діаметрів частинок.

Тому метою даної роботи є вивчення впливу поширення тепла вглиб вуглецевої частинки (температурного градієнту по частинці), поміщеної в нагрітий газ, на характеристики її займання, горіння та згасання, а саме період індукції, час та температуру горіння, критичний діаметр згасання.

Проводилось фізико-математичне моделювання високотемпературного тепломасообміну частинок з урахуванням та без урахування теплового потоку теплопровідністю в глибину вуглецевого масиву. Також вивчалась кінетика вигорання частинок на основі дослідження зміни її діаметра з часом. Дослідження виконувались для дрібних вуглецевих частинок (коксу) з початковими діаметрами $d_b < 1$ мм.

1. Фізико-математичне моделювання високотемпературного тепломасообміну вуглецевих частинок з газом. Розглянемо задачу нестационарної теплопровідності сферичної вуглецевої частинки, вміщеної в газове окисне середовище, температура якого T_g значно вища початкової температури частинки T_b . Температура газового середовища в процесі нагрівання частинки передбачається постійною. Врахуємо хімічні перетворення в конденсованій фазі. Зміна температури поверхні частинки відбувається за рахунок конвективного і радіаційного теплообміну з окислювальним середовищем і стінками камери, за рахунок тепла екзотермічних реакцій окислення, а також за рахунок теплопровідності вглиб частинки. Необхідно визначити розподіл температури всередині частинки в довільний момент часу, а також визначити параметри її займання, горіння і згасання.

Диференційне рівняння теплопровідності для сферичної частинки без внутрішніх джерел теплоти записується у вигляді:

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad (1)$$

де λ , ρ і C – теплопровідність, густина і питома теплоємність частинки палива відповідно (в результаті виконання задачі приймаються сталими), а r змінюється в межах $0 \leq r \leq d/2$ ($d/2 = r_s$), r_s , d – радіус і діаметр частинки.

Запишемо крайові умови для вирішення цієї задачі.

$$\text{Початкові умови: } t = 0 \text{ і } 0 \leq r \leq r_s, \quad T = T_b; \quad (2)$$

Граничні умови:

$$\text{а) у центрі частинки в будь-який момент часу: } \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad (3)$$

$$\text{б) на поверхні частинки: } \left. \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=r_s} = q_{ch} - q_h, \quad (4)$$

где q_{ch} – густина тепловиділення за рахунок хімічних реакцій; $q_h = q_\alpha + q_{rad}$ – загальна тепловіддача від частинки; q_α – густина теплового потоку молекулярно-конвективним шляхом і q_{rad} – густина теплового потоку випромінюванням,

що визначаються згідно законів Ньютона - Ріхмана і Стефана-Больцмана, відповідно :

$$q_{\alpha} = \alpha(T - T_g), \quad \alpha = \frac{\lambda_g Nu}{d}, \quad (5)$$

$$q_{rad} = \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4). \quad (6)$$

В рівняннях (5) і (6): λ_g – коефіцієнт теплопровідності газу; α – коефіцієнт теплообміну; Nu – критерій Нусельта; T_w – температура стінок камери; T_g – температура газу; ε – поглинальна здатність частинок палива; $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²К⁴).

Теплофізичні характеристики палива відомі і є сталими в процесі нагрівання. Теплопровідність і густина газового середовища розраховувались при середньоарифметичній температурі:

$$\lambda_g = \lambda_{g0} (T_* / T_0)^{0.75}, \quad \rho_g = \rho_{g0} (T_0 / T_*), \quad T_* = (T + T_g) / 2,$$

де λ_{g0} і ρ_{g0} – коефіцієнт теплопровідності і густина газу при $T_0 = 273$ К.

Основними хімічними реакціями, що протікають на поверхні вуглецевої частинки в сухому повітрі є реакції з утворенням двоокису і оксиду вуглецю [12]:



де Q_1 , Q_2 – теплові ефекти реакцій. Для тепловиділення при протіканні хімічних реакцій на поверхні частинки маємо:

$$q_{ch} = \sum_{i=1}^2 Q_i W_{chi}, \quad (7)$$

де W_{chi} – швидкість i -ої хімічної реакції:

$$W_{chi} = \rho_g n_{O_2s} \cdot k_i, \quad k_i = k_{0i} \exp(-E_i / RT). \quad (8)$$

Тут ρ_g – густина газу; n_{O_2s} – відносна масова концентрація кисню на поверхні частинки, k_i – константа швидкості хімічної реакції; k_{0i} , E_i – передекспоненційний множник та енергія активації i -ої хімічної реакції.

Перебіг хімічних реакцій на поверхні суцільної вуглецевої частинки призводить до зміни її діаметра:

$$-\frac{1}{2} \rho \frac{\partial d}{\partial t} = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) C_{O_2s}, \quad d(t=0) = d_b, \quad (9)$$

де M_C , M_{O_2} – молярні маси вуглецю і кисню.

Рівняння збереження енергії вуглецевої частинки у припущенні однорідності температури за її радіусом можна записати у вигляді рівняння теплового балансу:

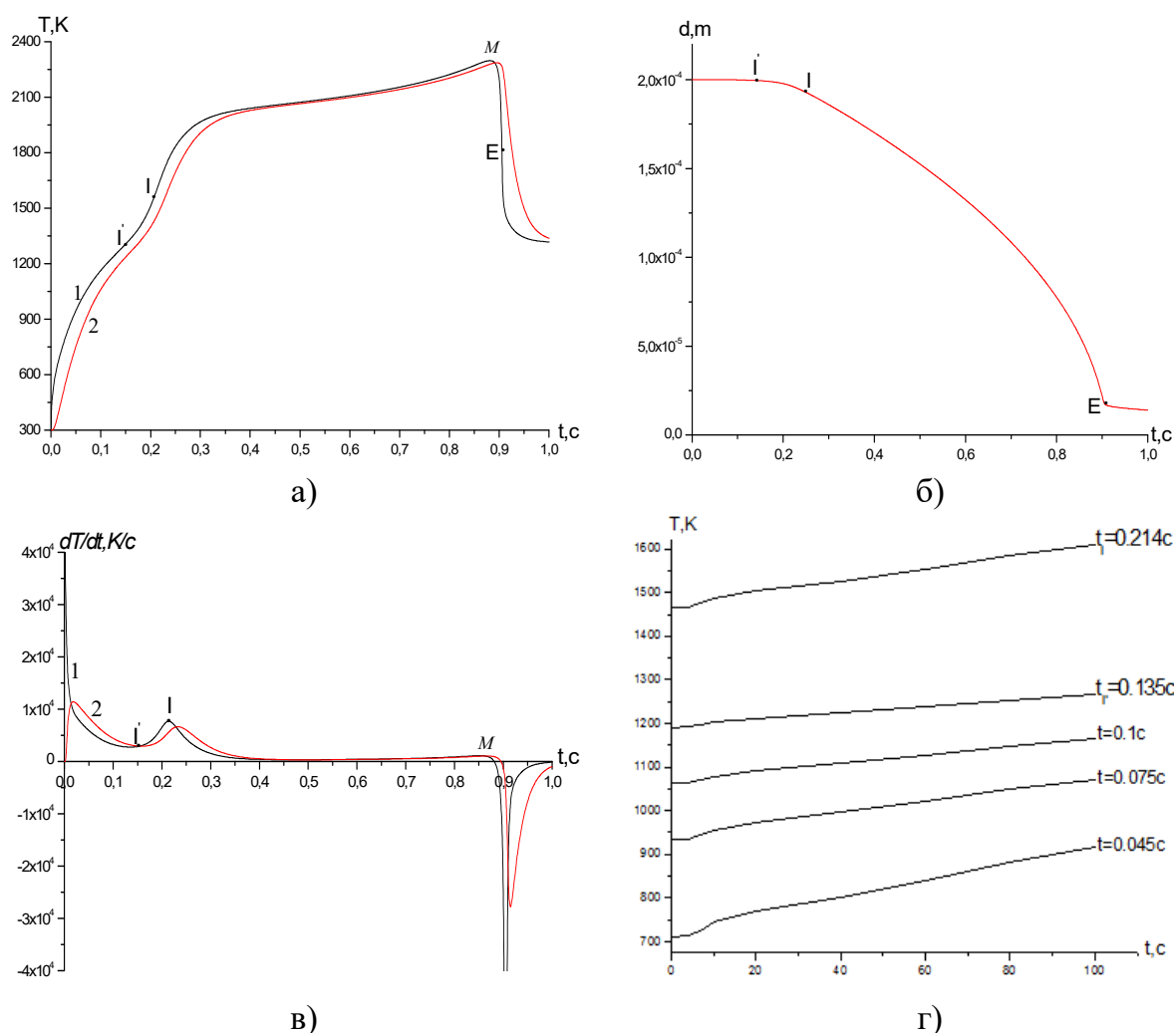


Рис. 1. Часові залежності: а) температури поверхні (1) та центра (2) частинки; б) діаметра частинки; в) похідної dT/dt на поверхні (1) і в центрі (2) частинки; г) динаміки зміни температури частинки вздовж її радіуса. $d_b=200$ мкм, $T_g=1300$ К, $T_g=T_w$.

$$\frac{1}{6} c p d \frac{\partial T}{\partial t} = q_{ch} - q_{\alpha} - q_{rad}, \quad T(t=0) = T_b, \quad (10)$$

Це припущення може бути справедливим з певною точністю для $\lambda_g \ll \lambda$, отже $Bi < 1$.

У ході комп'ютерного моделювання задачі (1) – (9) проведено аналіз впливу градієнта температури по частинці на характеристики її займання, горіння та згасання в повітрі.

2. Результати розрахунків. В результаті вирішення задачі (1) - (9) отримано: а) часові залежності температури поверхні і центру частинки; б) часові залежності діаметра частинки; в) часові похідні температури поверхні і центру

частинки; г) динаміка зміни температури частинки вздовж її радіуса для фіксованих моментів часу. Вказані залежності представлено на рис.1 для суцільної вуглецевої частинки діаметром 200 мкм.

Частинка палива, потрапляючи в газоподібний окислювач, температура якого $T_g \gg T$, спочатку нагрівається як інертна, в результаті теплообміну з газом, а після активації хімічних реакцій (I) - (II) – за рахунок їх екзотермічності. Мо-

Таблиця 1.

Різниця температур поверхні і центра при займанні (т.І) і згасанні (т.Е) частинок вуглецю (для займання $\Delta T = T_s - T_c$, для згасання $\Delta T = T_c - T_s$, с-центр, s- поверхня)

d_b , мкм	ΔT , К					
	$T_g=1200\text{K}$		$T_g=1300\text{K}$		$T_g=1400\text{K}$	
	займання	згасання	займання	згасання	займання	згасання
200	94	382.3	145.1	426.7	206.4	425.2
500	93.6	388.4	174.8	413.3	272.9	363.8
800	100.2	431.5	213.4	415.5	350.2	455.4
1000	112	469.1	245.7	502.2	408.2	498.3

мент закінчення інертного прогріву і початок етапу хімічного розігріву (т.І'), момент займання поверхні частинки (т.І), а також момент її згасання (т.Е) визначалися точками екстремуму на часових залежностях швидкості зміни температури dT/dt [8].

Тривалість процесу від початку прогріву частинки до моменту її займання складає час виходу на високотемпературний режим - період індукції (t_{ind}). При досягненні діаметром і температурою частинки критичних значень (т. Е) відбувається спонтанний перехід з високотемпературного режиму теплообміну на низькотемпературний. На кривій $d(t)$ в точці Е з'являється злам, що характеризує перехід на режим повільного протікання хімічних реакцій (рис. 1,б). Час горіння частки (t_{bur}) визначається як час високотемпературної стадії, обмеженою моментами займання і згасання частинки, $t_{bur} = t_E - t_{ind}$.

Аналіз залежностей $T(t)$ для поверхні і центру вуглецевих частинок (рис. 1) показує, що на стадіях інертного і хімічного нагрівання температура центру відстає від температури поверхні, а незабаром, після виходу на високотемпературний режим, зазначені температури зближуються. При затуханні, навпаки, температура поверхні набагато нижча, ніж в центрі частинки.

На рис.1,г представлені профілі температур по радіусу частинки на стадії займання в фіксовані моменти часу. Видно, що різниця температур поверхні і центру на початку прогрівання є максимальною, потім, в момент завершення стадії інертного розігріву (т. І'), вона досягає мінімального значення. Після активації хімічних реакцій на поверхні частинки різниця температур в результаті хімічного тепловиділення знову зростає.

Із рис. 1,а випливає, що на досить протяжній ділянці стадії горіння температура центру частинки близька до температури поверхні, але в міру наближення до точки максимуму швидкості зростання температури поверхні перевищує

швидкість зростання температури її центру. Це пов'язано зі зменшенням тепловтрат випромінюванням з поверхні частинки.

Отримано цікавий результат відносно температур поверхні і центру при займанні і згасанні частинок різного діаметру при різних температурах газу. В таблиці 1 надається різниця температур поверхні і центру частинок різного початкового діаметру при займанні і згасанні для різних температур нагрітого газу T_g . У момент займання різниця температур поверхні і центру частинки (ΔT) тим вища, чим більше початковий діаметр частинки і вища температура газу. Якщо для частинки $d = 1$ мм різниця температур поверхні і центру в точці I для $T_g = 1200$ К становила 112 К, то при $T_g = 1400$ К вона збільшилася майже в 4 рази ($\Delta T = 408,2$ К). Причому, збільшення різниці температур поверхні і центру з ростом діаметра при високих температурах має більш виражений характер.

Наприклад, при збільшенні початкового діаметра в 5 разів (від 200 мкм до 1000 мкм) для $T_g = 1200$ К, ΔT змінилася в 1,2 рази. Для аналогічних діаметрів при $T_g = 1400$ К, ΔT збільшилася майже в 2 рази.

В момент затухання тепловтрати від частинки максимально перевершують тепловиділення хімічних реакцій, і її температура різко знижується як на поверхні, так і в центрі (рис. 1а), але температура центру перевищує температуру поверхні (табл. 1). Різниця температур центру і поверхні при затуханні значно вища, ніж при займанні: при $T_g = 1200$ К - в 4 рази, при $T_g = 1300$ К приблизно в $2 \div 3$ рази, при $T_g = 1400$ К приблизно в 1.9 разів. Слід зазначити, що при затуханні немає певної залежності різниці температур центру і поверхні від температури газу і початкового діаметра частинок (табл. 1). При цьому більш високим температурам газу відповідають більш високі значення температур поверхні і центру при затуханні і вони ж знижуються з ростом початкового діаметра частинок. В області малих діаметрів ($d_b < 200$ мкм) спостерігається зниження критичних температур поверхні і центру при згасанні, тому що ця область параметрів близька до критичних умов займання.

Порівняємо результати розрахунку характеристик займання, горіння і згасання по фізико-математичним моделям з урахуванням розподілу температури по діаметру частинки і без врахування, в припущенні, що вся частинка миттєво прогрівається до температури поверхні T_s .

В таблиці 2 представлені результати розрахунку за двома згаданими моделями для часів індукції і горіння та критичного діаметра, що характеризує згасання частинки. Видно, що не врахування поширення тепла вглиб вуглецевого масиву призводить до завишених значень для характеристик високотемпературного тепломасообміну. Особливо це стосується періоду індукції. Для однорідної за температурою частинки для всього досліджуваного діапазону початкових діаметрів період індукції на 50% більше, ніж для випадку врахування розподілу температури по радіусу частинки. Для часу горіння ця похибка становить від 7% (для $d_b = 200$ мкм) до 17% (для $d_b = 1$ мм).

Збільшення часу індукції однорідних за температурою частинок пояснюється тим, що до певної температури, наприклад до T_1' , при якій активізуються хімічні реакції, прогрівається весь масив вуглецевий частинки, а не прилеглі до

її поверхні шари, як це відбувається у разі поступового поширення тепла вглиб частинки. Для останнього випадку спалахує поверхневий шар частинки; шари, що знаходяться ближче до її центру на момент займання, менш розігріті.

Нестационарні залежності $d(t)$ і $dT/dt(t)$ (рис.1,б,в) дозволяють визначити

Таблиця 2

Порівняння характеристик займання, горіння та згасання вуглецевої частинки з (1) та без (2) врахування розподілу температури по її радіусу ($T_g = 1300$ К).

d_b , мкм	t_{ind} , с		t_{bur} , с		d_E , мкм	
	1	2	1	2	1	2
200	0.21	0.34	0.69	0.74	18	22.8
500	0.68	1.05	4.58	5.12	18	22.8
800	1.17	1.73	12.23	14.18	18	22.8
1000	1.47	2.13	19.43	22.8	18	22.8

критичний діаметр d_E , що характеризує згасання частинки, при заданій температурі газу. При цьому температура газу і стінок установки і температура частинки в момент затухання також являються критичними. Критичний діаметр затухання є важливою характеристикою процесу горіння, тому що він визначає фізичний недогар вуглецевого палива.

З табл.2 випливає, що з урахуванням розподілу тепла вглиб вуглецевого масиву спостерігається зниження критичного діаметра, що характеризує згасання частинки (d_E), при даній температурі газу приблизно на 5 мкм.

На рис. 2 надаються залежності максимальної температури поверхні частинки T_{max} та відповідної їй температури центра T_c від початкового діаметра частинки. Видно, що максимальна температура, до якої нагрівається поверхня при горінні, практично не залежить від початкового діаметра частинки, а визначається тільки температурою газу. При високих температурах газу та великих діаметрах частинок відставання температури в центрі від температури її поверхні становить близько 300 К.

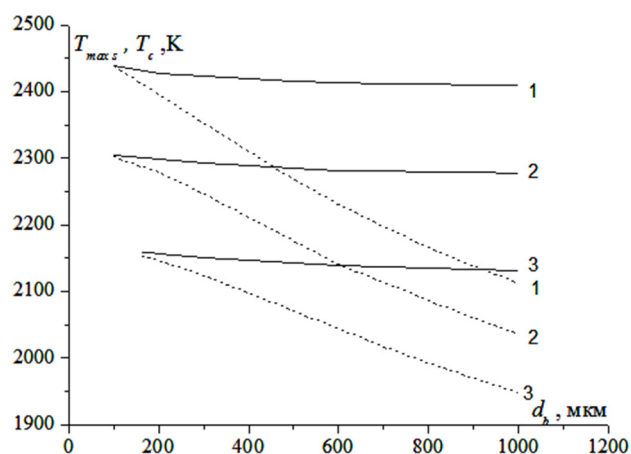


Рис. 2. Залежність максимальної температури поверхні частинки (суцільна лінія) і, відповідній їй, температури в центрі частинки (пунктир) від початкового діаметра. 1 – $T_g = 1400$ К, 2 – $T_g = 1300$ К, 3 – T_g

Температура горіння частинки, розрахована за точною моделлю (з урахуванням температурного градієнту), в середньому на 100 градусів нижча для всього діапазону початкових діаметрів d_b . Врахування розподілу температури по частинці призводить до зниження максимальної температури горіння,

що є цілком зрозумілим, оскільки тепловий потік, зумовлений теплопровідністю частинки, відводить енергію з її поверхні.

Висновки. Вивчено вплив неоднорідності поля температур по вуглецевій частинці на характеристики високотемпературного тепломасообміну при температурах газу $T_g = 1200 \div 1400\text{K}$ і початкових діаметрах частинок $d_b = 0,2 \div 1\text{мм}$.

Показано, що в момент займання температура центру частинки нижча за температуру її поверхні (від 100 до 400 градусів), і ця різниця тим більша, чим більший початковий діаметр частинки і вища температура газу. При згасанні різниця температур центру та поверхні більша, ніж при займанні і становить для досліджених температур газу та діаметрів частинок 400- 500 градусів.

Встановлено, що неврахування поширення тепла вглиб вуглецевого масиву призводить до підвищених значень для характеристик високотемпературного тепломасообміну в інтервалі температур газу $T_g = 1200 \div 1400\text{K}$: для періоду індукції - на 50%, для часу горіння - 7% $\div$ 17%, температури горіння - на 100K, для діаметру, що характеризує згасання, приблизно на 5мкм. Таким чином, неврахування градієнту температур вздовж радіуса частинки призводить до спотворення результатів математичного моделювання задачі високотемпературного тепломасообміну, особливо на стадії займання.

Доведено, що при визначенні характеристик високотемпературного тепломасообміну вуглецевих частинок з початковими діаметрами $d_b > 200\text{ мкм}$ необхідно враховувати розподіл температури по радіусу частинки.

Література

1. *Alan Williams*. Combustion and Gasification of Coal. – CRC Press, 2000. – 272p.
2. *Tom Robl, Anne Oberlink, Rod Jones* Coal combustion products (CCP's) : characteristics, utilization and beneficiation. – Cambridge, MA; Kidlington, 2017. – 564 p.
3. *L. Douglas Smoot* Fundamentals of Coal Combustion: For Clean and Efficient Use (Coal science and technology). – Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1993. – 751 p.
4. *Juan Riaza, Reza Khatami, Yiannis A. Levendis, Lucía Álares, María V. Gil, Covadonga Pevida, Fernando Rubiera, José J. Pis* Single particle ignition and combustion of anthracite, semi- anthracite and bituminous coals in air and simulated oxy-fuel conditions // Combustion and Flame. – 2014. – Vol. 161, №4. – P. 1096-1108.
5. *H. Lee, S. Choi* An observation of combustion behavior of a single coal particle entrained into hot gas flow // Combustion and Flame. – 2015, 162 (6). – P. 2610-2620.
6. *Juwei Zhang*. Coal Combustion Research Advances (Energy Science, Engineering Technology). – Nova Novinka; UK ed. Edition, 2011. – 60 p.

7. *E.Marek, K.Stańczyk* Case studies investigating single coal particle ignition and combustion // *J Sustain Mining*. – 2013, 12 (3). – P.17-31.
8. *S.G. Orlovska* The influence of the collective effect on the characteristics of high-temperature heat and mass transfer of aggregates of porous carbon particles // *Physics and Chemistry of Solid State*. – 2011, – Vol.12, №2. – P. 490-499.
9. *Marcio L. de Souza-Santos* Solid Fuels Combustion and Gasification Modeling, Simulation, and Equipment Operations.- Second Edition, CRC Press. – 2010. – 508 p.
10. *Changsheng Bu, Daoyin Liu, Xiaoping Chen, David Pallarès, Alberto Gómez-Barea* Ignition behavior of single coal particle in a fluidized bed under O₂/CO₂ and O₂/N₂ atmosphere: a combination of visual image and particle temperature // *Applied Energy*. – 2014. – Vol. 115. – P. 301-308.
11. *K.A.Avdeev, F.S.Frolov, A.A. Borisov, S.M. Frolov* Modified model of magnesium particle ignition // *Chemical Physics*. – 2008. – Vol.27, № 6. – P.45-31.

Orlovska S.G.

The influence of temperature distribution over a carbon particle on its ignition and combustion characteristics

SUMMARY

The work conducted a study on the influence of heat flow by thermal conductivity into the depth of a carbon particle on the characteristics of its ignition, combustion, and extinction in air heated to a high temperature.

Physical and mathematical modeling of the processes of high-temperature heat and mass transfer and the kinetics of parallel chemical reactions on the surface of carbon particles was carried out, which made it possible to determine the induction period, time and temperature of particle combustion, critical diameters at which their extinction occurs. An analysis of the influence of the temperature gradient along the particle radius, caused by non-simultaneous heating of the layers of the carbon mass, on these characteristics was carried out. The studies were carried out for carbon particles with initial diameters of 0.2 ÷ 1 mm for the gas temperature range of 1200÷1400K, which are usually implemented in combustion devices.

As a result of studying the dynamics of particle heating, it was found that significant temperature gradients are observed along the particle radius, both at the moment of ignition and at the moment of its extinction. During extinction, the temperature gradients are much higher. For the studied intervals of gas temperatures and particle diameters during extinction, the difference in temperatures of the center and surface of the particles is on average 400÷500K. At the moment of ignition of particles, the temperature of their center is lower than the surface temperature by 100÷400K, and this difference is greater, the larger the initial diameter of the particle and the higher the gas temperature. It is proved that failure to take into account the uneven heating of particles into the depth of the carbon mass leads to inaccuracy in determining the main characteristics of ignition and combustion for the studied interval of particle diameters: for the induction period - by 50%, for the burning time from 7% to 17%, the burning temperature - by 100K, for the diameter characterizing extinction, by approximately 5 microns. It is proven that it is necessary to take into account the temperature gradient, especially at the stage of particle ignition.

Keywords: *heat and mass transfer, ignition, combustion, extinction, carbon particles, temperature gradient, induction period, burning time.*

ФІЗИКА ГОРІННЯ

UDC 536.46

Poletaev N. I.

Odessa National Maritime University, Odessa, Ukraine, E-mail: poletaev@ukr.net

Correlation method for measuring the combustion time of micro-sized metal particles in a dust flame

The paper considers the possibilities of experimental determination of the combustion time of metal particles using the correlation analysis of flame luminosity. Experiments were carried out for dust flames of micro-sized spherical particles ($d_{10} < 5 \mu\text{m}$) of Fe, Zr and Al in an axisymmetric laminar diffusion dust flame. The number density of particles in the gas suspension (in nitrogen) was about 10^{12} m^{-3} . The width of the combustion zone at temperature $T = (2000 \div 3000) \text{ K}$ in the flame was $1 \div 2 \text{ mm}$. Under these conditions, the combustion zone is optically thin. This ensures the additive contribution of each particle to the combustion zone radiation. It was shown experimentally, as well as by simulation modelling methods, that the accuracy of combustion time measurements is affected by the stationarity of the object of study, the shape of the radiation trace from the burning particles, and the polydispersity of the initial fuel particles. It was found that the main cause of flame nonstationarity is low-frequency oscillations of different nature, which arise in the reacting two-phase flow at the moment of radiation registration. Studies have shown that processing of flame intensity time series by a high-pass filter (HPF) with a cut-off frequency of about 20 Hz significantly improves the appearance of the autocorrelation function (AF) and allows a more accurate determination of the effective correlation time (particle burning time). Limitations of the application of the HPF, which may lead to distortion of the AF and correlation time, are discussed. The interpretation of AF and correlation times is significantly complicated for polydisperse particle gas suspensions due to the dependence of the particle burning time and their radiative characteristics on the particle size. Simulation modelling methods show that in practice the range of monodispersity of fuel particles can be extended to values of the coefficient of variation of 20-25 %.

Keywords: *correlation analysis, autocorrelation function, particle burning times, metal dust flames, polydispersity.*

Introduction. The combustion time of dispersed propellant particles is an important characteristic that determines the possibility of using a particular propellant for energy or technological applications. This time can be most reliably determined experimentally by direct measurements (usually single fuel particles with a diameter greater than $50 \mu\text{m}$) [1-3] and indirect measurements, in which information on combustion times is obtained by studying the combustion of gas suspensions of fuel particles under well-controlled conditions (flame interferometry, methods of photometry of the combustion zone of a dust flame, experiments to determine the normal flame velocity to determine the law of combustion of particles in a gas suspension $t_b \sim d^n$) [4-5].

Small (diameters less than $20 \mu\text{m}$) combustible particles are best suited for practical application. In this case, the combustion time of particles is significantly reduced,

the flame propagation speed through their gas suspensions increases, there is no sedimentation and lagging of particles from the carrier gas, radiation heat losses are reduced, etc. At the same time, micro-sized fuel powders are usually rarely monodispersed. For polydisperse powders the problem of interpretation of combustion times measured by non-direct methods arises.

The classical measurement methods developed for single particles and large-particle gas suspensions, based on registration and processing of burning particle tracks, are practically inapplicable for them. The situation is complicated by the fact that particles in gas suspensions can burn in heterogeneous or gas-phase modes. In the first case, the combustion zone of a dust flame is discrete, while in the second case it looks homogeneous, since light fluxes are emitted mainly not by burning particles, but by submicron combustion products formed in the process of condensation. As a result, methods suitable for measuring the combustion times of heterogeneously reacting particles may not be applicable to vapour-phase (or gas-phase) burning combustible particles. Therefore, the development of methods for measuring the combustion times of dispersed fuel particles in two-phase flames remains relevant.

In [6], the autocorrelation function method was proposed for measuring the burning times of metal particles and determining the law of their combustion. The necessary condition for the application of the method is the optical transparency of the flame and stationarity of the radiation source (during the time of radiation registration). The essence of the method is that the integral intensity of radiation emitted by the flame is the sum of intensities from each burning particle and is therefore proportional to their number: that is $I(t) \sim n(t)$. The statistical independence of the ignition time of a particle and the optical transparency of the flame, allows us to construct the autocorrelation function for the flame intensity as the sum of AF for all burning particles.

This method was first applied to measure the combustion times of micro-sized Al, Zr and Fe particles in a dust flame in [7, 8]. The obtained values of the combustion times of Zr and Fe particles agreed well with the results of photometric processing of radial cross sections of the flame front luminosity [8]. For aluminum particles, it was not possible to explain the behavior of the obtained AF. The questions about the influence of the polydispersity of the fuel particles on the type of AF and the interpretation of the obtained effective correlation times remained unclear. Therefore, the aim of the present work is to develop methodological aspects of the application of the AF method for determining the combustion time of dispersed fuel particles.

1. Application of autocorrelation functions to determine the law and time of particle combustion. Let us briefly summarize the main ideas that were put in the basis of the correlation technique for measuring the combustion time of particles in gas suspensions. In [6], a method for determining the law of combustion of a combustible particle in a dust flame $t_b \sim d^n$ was proposed. The method is based on the registration of the intensity of radiation emitted by an optically thin layer (for which the absorption of radiation can be neglected) of burning particles of dispersed fuel and consists in the construction of a function of radiation intensity for a set of particles on the basis of some modelling ideas about the combustion patterns of individual fuel

particles. For example, the combustion time of a particle with initial diameter d_{0v} is given by the law $\vartheta_v = kd_{0v}^\gamma$. The index v shows the moment of ignition t_v of the particle, k is the rate constant of combustion, γ is the index of degree in the law of combustion of the particle ($\gamma = 1$ – kinetic mode, $\gamma = 2$ – diffusion mode and others). The extinguishing of the particle occurs at time $t = t_v + \vartheta_v$.

The radiation intensity of a burning particle taking into account its dependence on the particle size can be written in the form: $I_v(t) = \alpha d_{0v}^\delta F((t - t_v) / \vartheta_v)$ [6], where α is a constant in the law of radiation of a burning particle, δ is an exponent of degree in the dependence of the intensity of radiation of a particle on its size. The function F describes the shape of the radiation trace of the burning particle and is different from zero only during combustion. The values of ϑ_v and $I_v(t)$ depend on d_{0v} . Therefore, a direct relationship between these values can be established. Substituting $d_{0v} = \vartheta_v^{1/\gamma} / k^{1/\gamma}$ into the expression for $I_v(t)$ gives the radiative trace written in terms of burning time. The summation of all ignition times provides the radiation intensity of a dust flame as a function of time [6], i.e.

$$I(t) = \frac{\alpha}{k^m} \sum_v \vartheta_v^m F\left(\frac{t - t_v}{\vartheta_v}\right), \quad (1)$$

where $m = \delta / \gamma$.

In the general case, the AF($\psi(\tau) = \overline{I(t)I(t + \tau)}$, where τ is the delay time) of the random process (1) has a complex form (see formula 3 in [6]). However, if we assume that the radiation trace of the burning particle is rectangular-shaped signal $F\left(\frac{t - t_v}{\vartheta_v}\right) = 1$ at $0 \leq \left(\frac{t - t_v}{\vartheta_v}\right) \leq 1$, it can be shown that for small values of delay τ , the AF decreases linearly with time, and this initial decline describes the effective correlation time τ_c , defined as [6]:

$$\tau_c = - \frac{\tilde{\psi}(0)}{\left. \frac{d\tilde{\psi}(\tau)}{d\tau} \right|_{\tau=0}}, \quad (2)$$

where $\tilde{\psi}(\tau) = \psi(\tau) / \psi(0)$ is the normalized AF.

Thus, if the radiation trace of a burning particle is step-shaped signal, then from the experimentally recorded flame radiation intensity we can use correlation analysis to calculate the normalized autocorrelation function $\tilde{\psi}(\tau)$ and determine the effective particle burning time by the relation (2) $t_b = \tau_c$. In doing so, we do not explicitly use any additional information about the flame under study. All system parameters - particle and oxygen concentrations, particle size, combustion and radiation laws are implicitly included in the signal $I(t)$. The researcher only needs to interpret the obtained values.

If the parameters k, δ and γ in (1) are known, the effective correlation time (burning time) can be calculated from the relation [6]:

$$\tau_c = k \frac{\langle d_0^{2\delta+\gamma} \rangle}{\langle d_0^{2\delta} \rangle}, \quad (3)$$

where $\langle d_0^n \rangle = \int_0^\infty d_0^n \rho(d_0) d(d_0)$, n is the moment of the particle size distribution function, $\rho(d_0)$ is the density of the particle size distribution function. If some parameter in (1) is unknown, then having determined experimentally the effective correlation time (1) it is possible to estimate the corresponding parameter using (2). Finally, if the condition $F\left(\frac{t-t_v}{\vartheta_v}\right) = 1$ is not fulfilled [8], then there are no simple analytical relations for the AF and correlation time, and a numerical solution of the problem will be required.

2. Methodology of experimental research. The correlation analysis of flame luminosity was applied by us to determine the combustion time of gas suspensions of spherical particles of Zr, Fe, Al with number particles density about 10^{12} m^{-3} in a laminar diffusion dust flame (LDDF) [7, 8]. The table summarizes some of the distribution characteristics of the metal powders. The particle size distributions obey the logarithmic-normal law.

In the table: d_{10} - average metal particle size, $s = \sqrt{d_{20}^2 - d_{10}^2}$ - standard deviation, σ and μ - parameters of lognormal size distribution of initial metal particles $\varphi(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}d\sigma} \exp\left(-\frac{(\ln d - \mu)^2}{2\sigma^2}\right)$, $CV = \frac{s}{d_{10}} \cdot 100\%$ is coefficient of variation, which characterizes the dispersibility of powders. It is assumed that the powder is monodisperse when $CV < 10\%$. The scheme of the experimental setup is shown in Fig. 1.

The dust flame was stabilized at the burner slice and at the volume flow rate of carrier nitrogen $W=70-100 \text{ sm}^3/\text{s}$ had the shape of a cone with a height of about 10 cm. Combustion of metal particles occurs in a narrow ($l_f = 1 \div 2 \text{ mm}$) combustion zone at temperature $T = (2000 \div 3000) \text{ K}$. Radiation of the flame surface with the help of a collecting lens was focused to the input of a photomultiplier (PMT). The depth of field in the probed volume was about 0.5 cm and was controlled by aperturing the light flux. The signal of the photomultiplier (Fig. 2a) was recorded by an analogue-to-digital converter (ADC) with a sampling frequency of 200 kHz. Registration of the combustion zone radiation was carried out for 3 or more seconds. Simultaneously with the digitization of flame intensity, the dust flame was recorded in cine-photo to determine the burning time of particles by photometry of radial light fluxes [8]. These

Table. Dispersion characteristics of metal powders

Metal	$d_{10}, \mu\text{m}$	$s, \mu\text{m}$	Σ	μ	$CV, \%$
Al	4.8	2.8	0.54	1.42	58
Fe	4.7	1.7	0.35	1.49	36
Zr	4.8	2.3	0.45	1.47	48

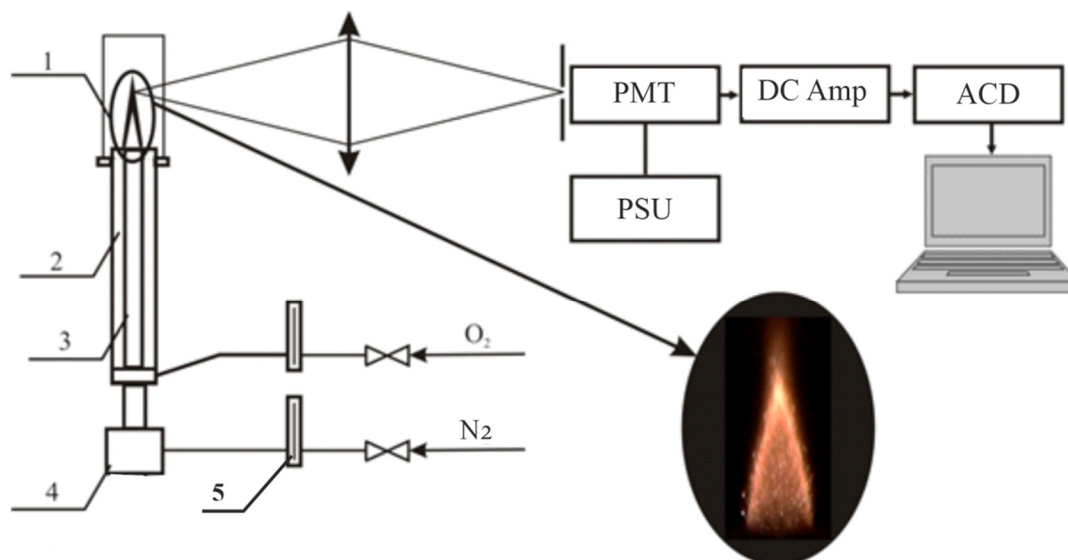


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup for studying dust flames
1 –dust flame; 2 - blowing tube; 3 - inner tube of the coaxial burner; 4 - powder feeding unit; 5 - flow meter.

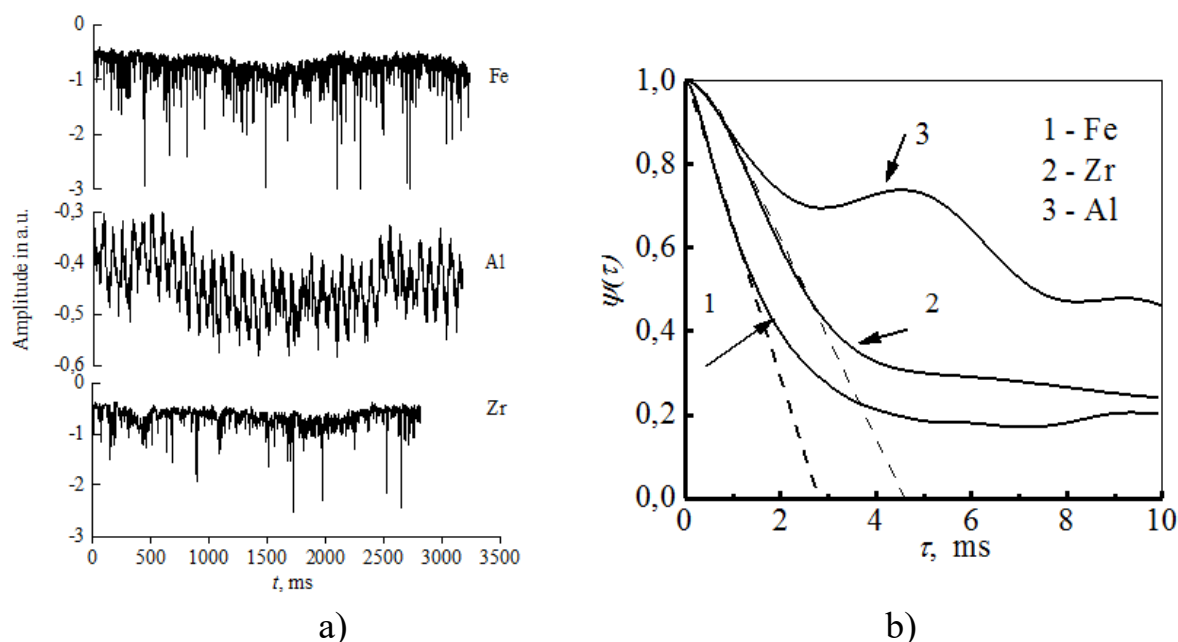


Fig 2. Determination of burning time by AF method [7, 8]:
(a) radiation intensity of the burning zone of the dust flame Fe, Al, Zr particles;
b) autocorrelation function and correlation times of investigated metals

data were compared with the particle combustion time obtained by the correlation technique.

After separating the constant component from the digitized signal, the normalized AF $\tilde{\psi}(\tau)$ was calculated (Fig.2b):

$$\tilde{\psi}(\tau) = \frac{\sum_{t=1}^{N-\tau} I(t)I(t+\tau)}{\sum_{t=1}^N I(t)^2}$$

Using formula (2), the effective correlation time τ_c was calculated, which was taken as the burning time of metal particles t_b . The obtained burning times of Fe ($t_b \approx 3$ ms), Zr ($t_b \approx 4.5$ ms) particles are in good agreement with the times calculated from photographs of the dust flames by the method of photometry of the combustion zone [8].

For Al (Fig. 2b, curve 3), it was not possible to interpret the AF and obtain particle burning times that at least in order of magnitude coincided with the burning times of Al particles (according to the results of photometry of the LDDF burning zone [8] $t_b \approx 4$ ms). The authors [7,8] concluded that the autocorrelation function method is not applicable for metals whose particles burn in the vapour-phase or gas-phase regime. For aluminum, the main contribution to the emission is made by submicron particles Al_2O_3 , which do not carry explicit information about the burning time of the aluminum droplet. As will be shown below this hypothesis is most likely erroneous.

It is known that the AF tends to zero if the immersion depth τ is much greater than the correlation time τ_c . The burning times of the studied metal particles are $t_b \approx 4$ ms, so it is sufficient to record the signal for a few tens or hundreds of milliseconds to determine the burning time. If the random signal is stationary, the combustion time determined over the whole sample should be close to the times obtained from shorter time series. This assumption was tested for the zirconia particles (see Fig. 2a). The time series was divided into 9 parts and the burning time was determined for each sample. After averaging, $t_b = 3.9 \pm 0.8$ ms or an error of 21% was obtained. This is a very large scatter of times, which, in our opinion, is a consequence of nonstationarity of the general time series.

The curves shown in Fig. 2b are characterized by a weak dependence of the AF in the region of large values of the delay time τ . Moreover, the location of curves 1-3 in Fig. 2b is higher for powders with a large CV (i.e., more polydisperse). In addition, the AF appearance can be influenced by the difference in the shape of the light trace from the burning particle from the rectangular-shaped signal, gas dynamic and/or thermal instability of the dust flame. Below, by simulation modelling methods, we will try to identify the influence of some factors on the shape of the AF and on the results of determining the combustion times.

3. Simulation modelling of dust combustion. For simulation of gas-suspension combustion a sample of $n = 1000 \div 10000$ particles distributed according to the lognormal law was generated (in this range of n the number of particles in the sample practically does not affect the simulation results). The mean particle size did not vary in all calculations ($d_{10} = \text{const}$). The CV varied in the range $5 \div 60$ %. The distribution parameters for different AF were calculated from the known d_{10} and standard deviation

$$s = \frac{d_{10} CV}{100\%} \text{ as } \mu = \ln \left(\frac{d_{10}^2}{\sqrt{s^2 + d_{10}^2}} \right) \text{ and } \sigma = \sqrt{\ln(s^2/d_{10}^2 + 1)}. \text{ Statistical independence of the ignition time of each particle was ensured using a random number generator. The duration of each pulse was determined by the particle combustion law } \vartheta_v = kd_{0v}^\gamma, \text{ and the amplitude } I_v(t) = \alpha d_{0v}^\delta F((t - t_v)/\vartheta_v) \text{ (see Section 1). The function}$$

$F(t)$ was modelled by rectangular-shaped signal, the parameter γ was chosen equal to 2 (diffusion mode of particle combustion) and $\delta=1$. Calculations were carried out with the reaction rate constant $k = 0.05$.

The integral flame emission intensity was calculated as the sum of the emission intensities of all particles. The average value of the signal intensity was used to exclude the constant component from the model signal. The time τ_c was determined using relation (2).

The simulation results of the behavior of the AF are shown in Fig.3 for three values of the coefficient of variation $CV=5\%$ (curve 1), $CV=25\%$ (curve 2) and $CV=50\%$ (curve 3). The effect of CV on the parameters of the particle size distribution function is shown in Fig.3a. The AF corresponding to these distributions and the effective correlation times τ_c are shown in Fig. 3b. For monodisperse particles ($CV=5\%$) the AF is linear and coincides with the straight line $\tilde{\psi}(\tau) = \frac{d\tilde{\psi}(\tau)}{d\tau} \cdot \tau + \tilde{\psi}(0)$. With

increasing variation coefficient, the deviation of the AF from the tangent to it at the point $\tau = 0$ noticeably increases. Thus, for the same average fuel particle size, the effective correlation time increases with increasing CV . This corresponds to the behavior of the experimental AF for the studied metals (see Fig. 2b).

The modelling carried out showed that the effective correlation times τ_c practically coincide with the times (τ_c^*) obtained using expression (3). For example, for the conditions considered above: $\tau_c = (1.1, 1.5, 3.5)$ ms (see Fig. 3b) and $\tau_c^* = (1.1, 1.5, 3.4)$ ms. Therefore, there are reasons to believe that the correlation technique determines some effective combustion time of metal particles in the gas suspension ($t_b = \tau_c$), which can be expressed through the ratio of the moments of distribution of combustible particles by combustion time [6] or by size (3). The order of the particle size distribution moments is determined by the parameters of the combustion and radiation processes δ and γ .

For correct interpretation of the results of measurements of the burning time of dispersed fuel particles using the flame luminosity AF, it is important to know about the influence of the shape of the signal of a given duration on the type of the autocorrelation function and on the value of the correlation time (particle burning time).

In practice, the light pulse from a burning particle may differ from the rectangular one. This may be due to finite rates of rising (particle ignition) or falling (particle extinguishing) signals. Therefore, the pulse may have a trapezoidal, triangular or other shape. To find out the influence of the pulse shape on its duration τ_c , obtained from correlation measurements, a series of calculations were performed, the results of which are shown in Fig. 4.

The main result of these calculations is the conclusion that the correlation time of pulses of different shapes but the same duration is a constant value and is determined by the point of intersection of the AF with the time axis. At the same time, the shape of the AF for different pulse shapes is different and relation (2) may become inapplicable for determining the effective correlation time.

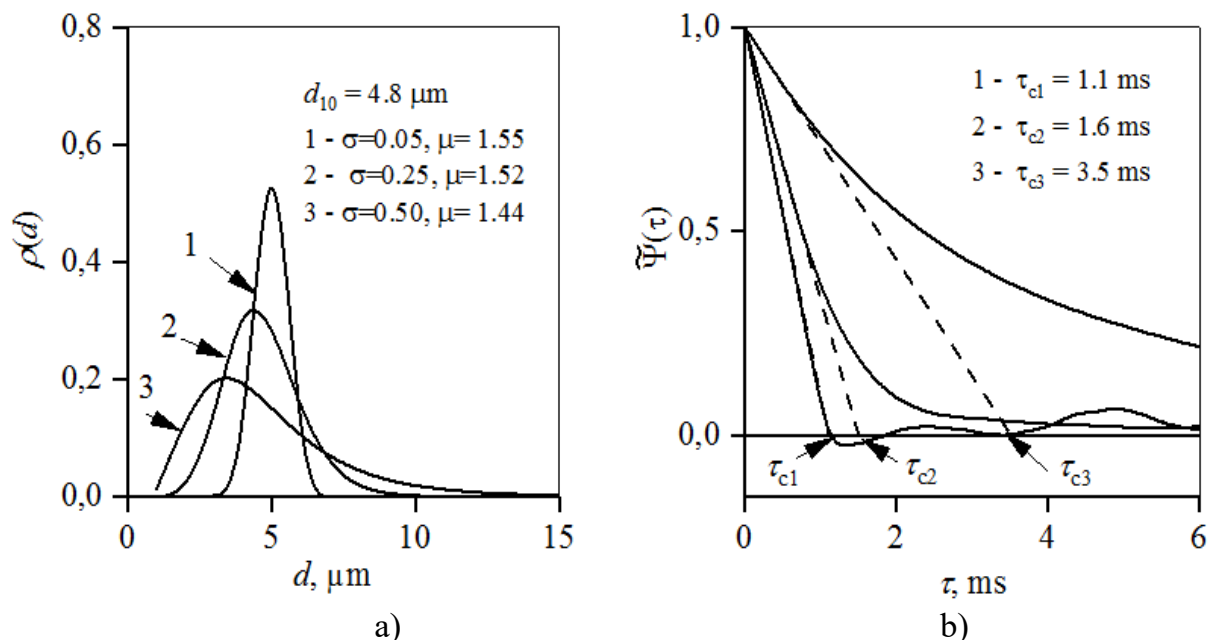


Fig. 3. Effect of propellant dispersity on effective correlation times:
a) the size distribution density of particles of different dispersity;
b) AF and effective correlation times (τ_c) for numerical experimental conditions;
solid line - autocorrelation function; dotted line is the tangent line to the AF at $\tau = 0$.

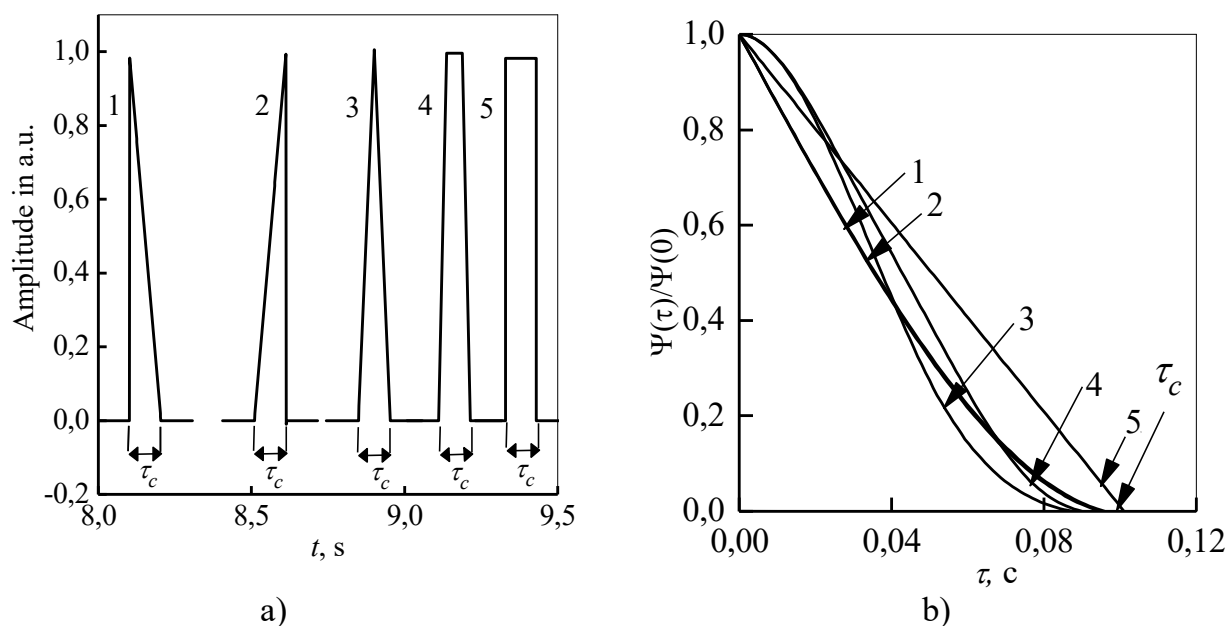


Fig 4. Dependence of the autocorrelation function of a single pulse on its shape
a) pulse shape. b) autocorrelation function of a single pulse.
1,2 - sawtooth pulse; 3- triangular; 4 - trapezoidal; 5 - rectangular.

To determine the combustion time of the particle gas suspension in this case, a numerical analysis of the flame luminosity (1), in which the function $F(t)$ has a complex form, will be required. The AF of such a process does not have a simple analytical solution and will require numerical analysis.

4. Results and discussion. Analysis of the results of experimental measurements of effective correlation times in dust flames of micro-sized Fe, Zr and Al particles

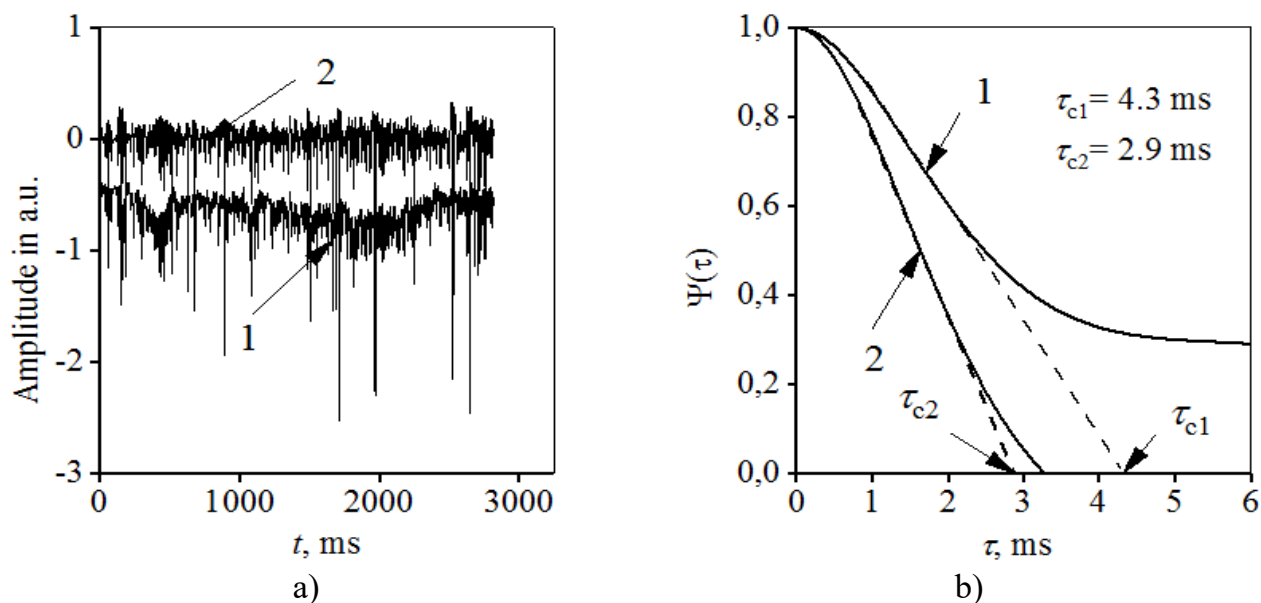


Fig. 5 Radiation intensity of the combustion zone of the Zr particle plume (a) and its AF (b). 1. Radiation intensity of the combustion zone of Zr particle flame. 2. HPF filtered ($f_{cf} = 20$ Hz) radiation intensity of the combustion zone of Zr particles plume

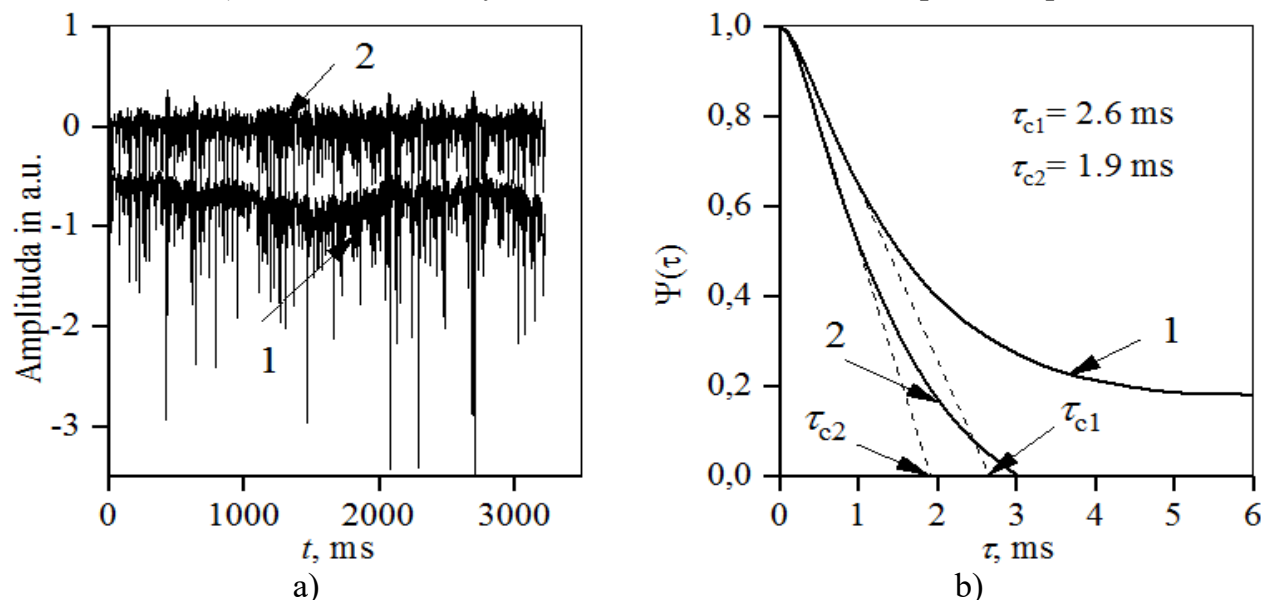


Fig. 6 Radiation intensity of the combustion zone of the plume of iron particles (a) and its AF (b). 1. Radiation intensity of the combustion zone of the particle plume. 2. HPF filtered ($f_{cf} = 20$ Hz) radiation intensity of the combustion zone of the particle plume

revealed several features of the AF behavior, which were not paid attention to in [7,8]. Fig. 2b shows that at large delay times τ the CF remains almost constant. According to the properties of autocorrelation functions, it contains a constant component when the analyzed function $I(t)$ also has a constant component. However, when processing the initial intensity dataset, we excluded the mean value $\overline{I(t)}$ from the signal and built the covariance function $\Psi(\tau)$ for the time series $I(t) - \overline{I(t)}$ so the target function $\Psi(\tau)$ should not contain a constant component. The correlation function of polydisperse powders is monotonically decreasing (Fig. 3b).

Another feature of the obtained experimental results is a significant scatter of correlation times obtained for different parts of the time series of radiation intensities ($t_b = 3.9 \pm 0.8$ ms, see Fig. 7). The significant scatter of correlation times can be explained by the fact that the mathematical expectation of the random process differs for a sequence of shorter time series of different samples. This is possible when the random process is not quite stationary. As is known, the statistical characteristics of a stationary random process do not depend on time. For a quasi-stationary process, the covariance function and, respectively, the correlation times can differ markedly for different moments of time.

There may be many reasons for violation of the stationarity of the process. For example, these are pulsations of concentrations of dispersed fuel and oxygen in a dust flame during signal digitization, convective instability of a free flame (heat-diffusion, aerodynamic, etc.), flame oscillations as a result of external influences (e.g. draughts), leading to defocusing of the optical scheme. Most often these disturbances are low-frequency (10-20 Hz).

To test the hypothesis about the influence of low-frequency perturbations on the fluctuations of the combustion zone radiation intensity, the method of constructing the covariance function was changed. The initial intensity function $I(t)$ was processed by a high-pass filter (HPF) with a cutoff frequency of 20 Hz. To take into account the peculiarities of the system under study, it is desirable to carry out test calculations to determine the cutoff frequency of the HPF. Obviously, the zero cutoff frequency of the HPF will allow filtering the constant component of the signal without changing the useful signal. Higher cutoff frequencies may distort the useful signal, thus affecting the type of the AF and the effective correlation times.

The results of the improved technique for measuring the combustion times of Zr and Fe particles are shown in Fig. 5. and 6. In Fig. 5a (curve 1) shows the digitized signal of the emission intensity of the flame front of zirconium particles (it is the same in Fig. 2a). The correlation function of such a signal is shown in Fig. 5b and, as discussed above, has an almost horizontal section in the region of large τ . The effective correlation time in this case is $\tau_{c1} \approx 4.3$ ms. Curve 2 in Fig. 5b is obtained from curve 1 using a HPF with cutoff frequency $f_{cf} = 20$ Hz, and its corresponding AF is shown in Fig. 5b (curve 2). As a result of the filter cutting off signal components not related to the combustion time of the combustible particles, a different correlation time (combustion time) $\tau_{c2} \approx 2.9$ ms was obtained. Similar results were obtained for iron (Fig. 6).

For zirconium particles, the scatter of effective correlation times at individual

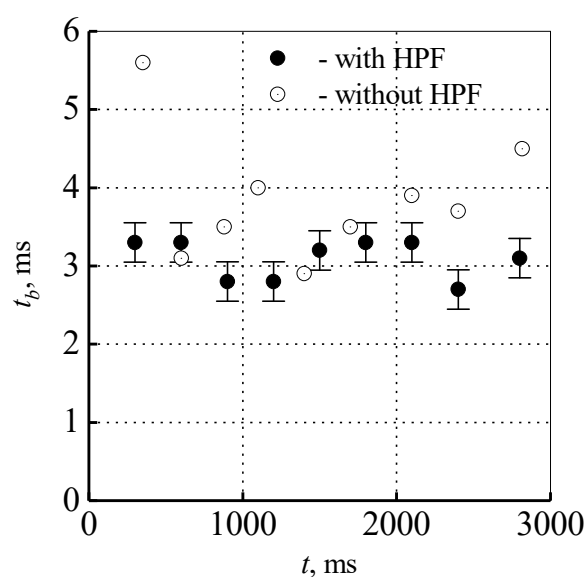


Fig. 7. Dependence of burning time of zirconium particles for different fragments of the time series

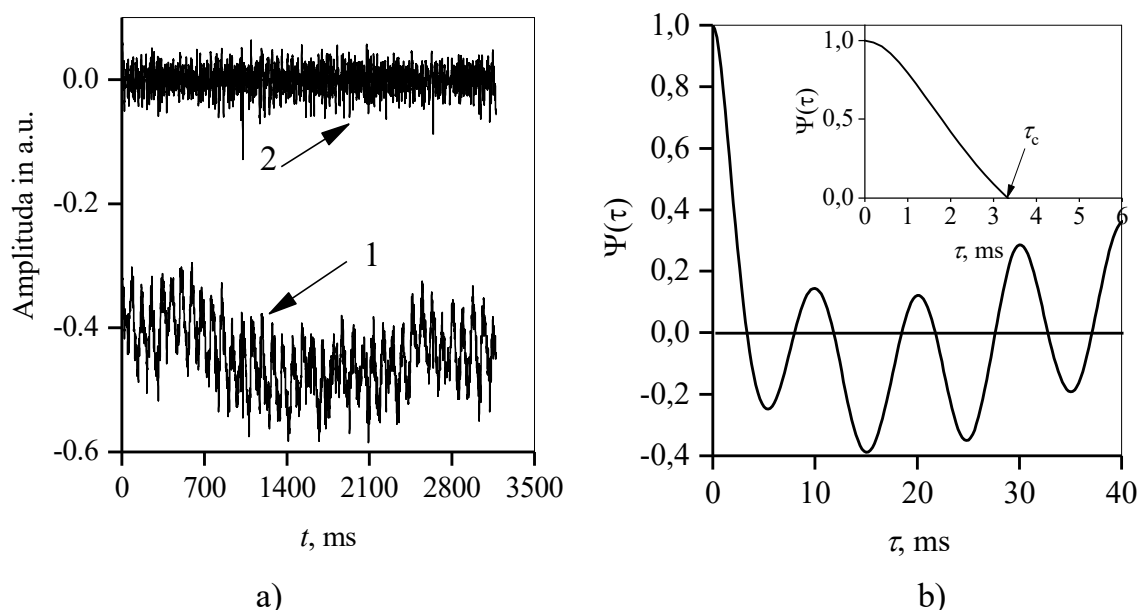


Fig. 8. Radiation intensity of the combustion zone of the plume of iron particles (a) and its AF (b). 1. Radiation intensity of the combustion zone of the particle plume; 2. HPF filtered ($f_{cf} = 20$ Hz) radiation intensity of the combustion zone of the particle plume

time intervals was calculated for the filtered signal. As for the original time series (see Section 2), the 3 second filtered signal was divided into 9 parts and the burning time was determined for each sample (Fig. 6, black circles). After averaging $t_b = 3.1 \pm 0.3$ ms was obtained, while without HPF above, $t_b = 3.9 \pm 0.8$ ms was obtained (white circles in Fig.6). That is, the scatter of the data was significantly reduced.

The application of the HPF allowed us to interpret the correlation function of the emission intensity for LDDP Al (curve 3 in Fig. 2). In [7], the authors concluded that the AF method is not applicable for metals burning in the vapour-phase or gas-phase regime. This was explained by the fact that the main source of radiation is aluminum oxide nanoparticles, which do not carry information about the burning time of metal particles. However, micro-sized Al particles burn in microflames, forming a high-temperature brightly luminous zone. The time of existence of this zone can be interpreted as the burning time of the Al particle.

Fig. 8a shows the original (curve 1) and HPF filtered ($f_{cp} = 20$ Hz) signal (curve 2) of the radiation intensity of the combustion zone of the Al particle plume. The corresponding AF in Fig. 2b (curve 3) and Fig. 8b are very different. The AF of the filtered signal clearly contains a periodic component with frequency $f = 100$ Hz. This means that the same frequency is present in the original signal. It is most likely that during the measurements in the measuring circuit there appeared parasitic inductions with the frequency of the 2nd harmonic of the network voltage, which were not noticed by the experimenters. As shown in the inset in Fig. 8b, the CF crosses the time axis at the point $\tau_b = 3.3$ ms. Considering the complexity of the object of study, it can be considered that this time agrees quite satisfactorily with the time $\tau_b = 4.0$ ms obtained by photometry of the radial profile of the aluminum LDPF in [8].

When applying filters for signal processing it is necessary to make sure that the condition $f_{cf} \ll 1/t_b$, where t_b is the burning time of large particles in the "tail" of the distribution, is fulfilled. For large particles the ratio $1/t_b$ increases and can become comparable to the cut-off frequency of the HPF. This will not only remove parasitic low frequencies from the signal, but also distort or remove information about large combustor particles. As a result, the measured effective correlation times will correspond to some fictitious particle size distributions. In such cases, it may be a better solution not to use a HPF.

The above is illustrated by modeling calculations of the effect of HPF on the AF and effective correlation time τ_c (Fig. 9) for the conditions given in Section 3 and Fig. 3. For a monodisperse gas suspension ($CV=5\%$), no differences in AF and τ_c were found. For $CV=25\%$, the AF of the original (curve 1) and filtered (curve 1') signal begin to differ slightly in the region of large delays τ , and the effective correlation times (τ_{c1} and $\tau_{c1'}$ are almost equal. For $CV=50\%$ (curves 2 and 2') the influence of the HPF becomes significant. The filter leads to a noticeable decrease of the effective correlation time $\tau_{c2'}$ compared to τ_{c2} . In relative units the difference is about 14%.

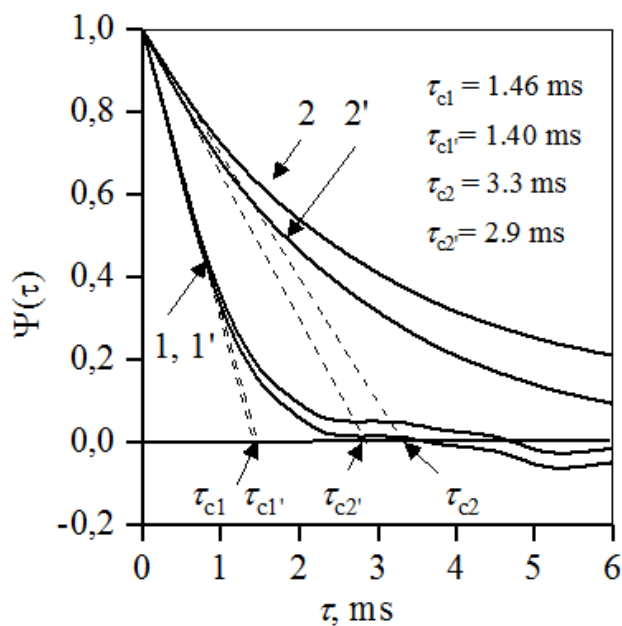


Fig. 9. Effect of HPF on AF and effective correlation time for powders of different dispersity. Curves 1 and 2 are obtained without HPF, curves 1' and 2' with application of HPF with cut-off frequency $f_{cf} = 20$ Hz.

Conclusion. The considered correlation method of determining the combustion time of dispersed fuel particles has a number of advantages over other methods (track methods, photometry of radiating objects, etc.). The advantage of the method is the possibility to measure the combustion time of dispersed fuel particles practically in real time. In this case, little information is required about the parameters of the carrier particle of the medium, the mechanism of combustion of particles in gas suspensions, and temperature. The conditions of applicability of the method are optical transparency of the flame, stationarity of the object of research, absence of strong external perturbations of the reacting two-phase flow. For the interpretation of the obtained results, the knowledge of the size distribution function of the initial fuel particles and the shape of the radiation trace from the burning particles is important.

The AF method is the most reliable for measuring the combustion times of monodisperse particles, since in this case the interpretation of the AF is the simplest. There are also analytical approximations that relate the correlation time to the parameters of combustion and light emission of particles in a two-phase flame. This allows one to determine the law of particle combustion on the basis of experimentally meas-

ured effective correlation times. In practice, the monodispersity range of gas suspensions can be extended to values of the coefficient of variation of 20-25 %.

To exclude the influence of low-frequency flame perturbations, as well as aerodynamic or heat-diffusion instability of the flame on the results of particle combustion time measurement, it may help to apply the HPF. In this case, it is necessary to evaluate the possibility of distortion of the useful signal if its frequencies are close to the cut-off frequency of the filter.

References:

1. Gill R J, Mohan S and Dreizin E L Sizing and burn time measurements of micron-sized metal powders // Rev. Sci. Instrum. – 2009. – Vol. 80. – P. 064101
2. Ning D, Shoshin Y, van Oijen J A, Finotello G and de Goey L P H Burn time and combustion regime of laser-ignited single iron particle // Combust. Flame. – 2021. – Vol.230. – P. 111424
3. Corcoran A L, Hoffmann V K and Dreizin E L Aluminum particle combustion in turbulent flames // Combust. Flame. – 2013. – Vol. 160. – P. 718–24
4. Fan Peng, Hecong Liu and Weiwei Cai. Combustion diagnostics of metal particles: a review // Meas. Sci. Technol. – 2023. – Vol. 34. – P. 042002 (21pp) <https://doi.org/10.1088/1361-6501/acb076>
5. Tao Li, Christopher Geschwindner, Andreas Dreizle, and Benjamin Böhm. Particle-resolved optical diagnostics of solid fuel combustion for clean power generation: a review // Meas. Sci. Technol. – 2023. – Vol. 34. – P. 122001 (36pp). <https://doi.org/10.1088/1361-6501/acef49>.
6. Kornilov V. N., Korobko A. V., Kondratyev E. N. A correlation function method of recovering the combustion law parameters for particles burning in optically thin dust flames // Combustion and flame. – 2006. – V.146. – P. 530-540.
7. Florko I. V., Florko A. V., Doroshenko Y. A., Poletaev N. I. About determination of particle combustion time in dusty flame // European Aerosol Conference. – Greece, 2008. – T08A018P.
8. N. I. Poletaev “Determining the Burning Time of Fuel Particles in an Axially Symmetric Laminar Flame, in *Chemical and Radiation Physics*, Ed. by A. A. Berlin, G. B. Manelis, A. G. Merzhanov, and I. G. Assovskii (Torus Press, Moscow, 2011). – Vol. 4. – pp. 281–285.

Полетаєв М. І.

Кореляційний метод для вимірювання часу згоряння мікророзмірних частинок металу в полум'ї пилу

АНОТАЦІЯ

У статті розглянуто можливості експериментального визначення часу горіння частинок металу за допомогою кореляційного аналізу світності полум'я. Експерименти проводилися для полум'я пилу мікророзмірних сферичних частинок ($d_{10} < 5$ мкм) Fe, Zr та Al в осесиметричному ламінарному дифузійному полум'ї пилу. Щільність частинок у газовій суспензії (в азоті) становила близько 10^{12} м⁻³. Ширина зони горіння при температурі $T = (2000 \div 3000)$ К у полум'ї становила $1 \div 2$ мм. За цих умов зона горіння оп-

тично тонка. Це забезпечує додатковий внесок кожної частинки у випромінювання зони горіння. Експериментально, а також методами імітаційного моделювання показано, що на точність вимірювання часу горіння впливає стаціонарність об'єкта дослідження, форма радіаційного сліду від горючих частинок і полідисперсність вихідних частинок палива. . Встановлено, що основною причиною нестационарності полум'я є низькочастотні коливання різної природи, які виникають у реагуючому двофазному потоці в момент реєстрації випромінювання. Дослідження показали, що обробка часових рядів інтенсивності полум'я фільтром високих частот (HPF) із частотою зрізу близько 20 Гц значно покращує вигляд автокореляційної функції (AF) і дозволяє точніше визначати ефективну кореляцію. час (час горіння частинок). Обговорено обмеження застосування ФВЧ, які можуть призвести до спотворення АФ та часу кореляції. Інтерпретація АФ і часів кореляції значно ускладнюється для полідисперсних газових суспензій частинок через залежність часу горіння частинок і їх радіаційних характеристик від розміру частинок. Методи імітаційного моделювання показують, що на практиці діапазон монодисперсності паливних частинок можна розширити до значень коефіцієнта варіації 20-25 %.

Ключові слова: кореляційний аналіз, автокореляційна функція, час горіння частинок, полум'я металевго пилу, полідисперсність.

UDK 536.4

Kalinchak V.V., Chernenko O.S., Kopyka O.K., Ivanov M.O.

Odesa I.I. Mechnikov National University,

E-mail: teplophys@onu.edu.ua

Stoichiometric model of forced ignition of flammable liquids and their binary mixtures

Controlling the characteristics of stable combustion and emissions during the combustion of alternative liquid fuels, reducing the carbon index is achieved through the use of oxygen-containing alcohols and hydrogen-containing substances (hydrogen, ammonia, water) as admixtures. The critical temperatures of forced ignition and spontaneous ignition of liquid fuels are important characteristics of stable flame combustion, which depend on the composition of the liquid and the oxygen-nitrogen gas mixture. This paper addresses the urgent issues of finding the temperature of spontaneous ignition of combustible liquids and their mixtures in an oxygen-nitrogen gas environment with a temperature lower than the temperature boiling of liquids as a result of short-term exposure of the liquid surface to a pilot flame (thermal ignition source). After the ignition source is removed from the droplet surface, the droplet continues to burn steadily. The model is based on the assumption that at liquid temperatures lower than the ignition temperature, the oxygen content in the saturated layer is much higher and the combustible vapours are less than the stoichiometric composition according to the chemical reaction equation. At the same time, the necessary condition for ignition is fulfilled – the self-acceleration of the exothermic reaction rate. As a result of heating and evaporation in a saturated gas layer at the ignition temperature, the concentrations of the components reach equivalent values, and the initial increase in the temperature of the gas layer leads to a stable burning of the droplet with its own diffusion flame. Little attention is paid to the ignition temperature of liquids. There are very few experimental values. However, there is a Jones model, which is the basis for most of the works. We developed a stoichiometric model for forced ignition and spontaneous combustion have obtained analytical dependences of the ignition temperature for individual liquids, their aqueous solutions, and binary solutions of two flammable substances. These dependences are in satisfactory agreement with the available experimental data.

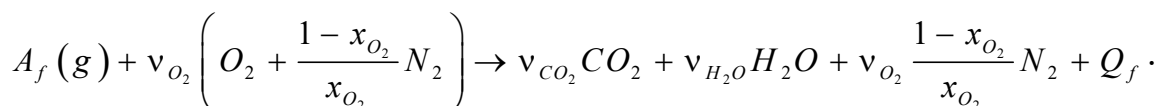
Keywords: *ignition temperature, combustible liquid vapour, droplet, stoichiometry, binary solutions.*

Introduction. Recently, the development of heat and power and environmental technologies has led to the creation of alternative liquid and solid fuels, mixtures with oxygen-containing biofuels (alcohols) to save or replace traditional combustible fuels. In this direction, as well as for the development of fire and explosion safety measures, studies of stable ignition and combustion of combustible biofuel mixtures, including those with the addition of water, for example, in the form of emulsions or foams, are relevant. Important indicators of the physicochemical properties of combustible liquid substances are flash point, ignition, and spontaneous combustion temperatures [1, 2]. Flash and ignition occur when the liquid is heated to temperatures significantly below the boiling point and at low air (oxygen-nitrogen mixture) temperatures that are lower than the boiling point of the combustible liquid, only under the short-term action of the ignition source on the surface of the

combustible liquid. After the ignition source is removed from the surface of the liquid, the flame itself disappears during the flash, and a steady flame burning occurs during the ignition. The determination of the ignition temperature in scientific research is much less common [3, 4]. In Western countries, the ignition temperature is called the "fire point" - the critical temperature of a combustible liquid at which a steady flame occurs when a thermal ignition source, the next flame, is briefly raised [1, 2]. NFPA 3022 defines the flash point as: "The lowest temperature at which a liquid ignites and achieves sustained combustion when exposed to a test flame. A better definition is given by BSI23: "The lowest temperature at which a liquid emits sufficient flammable vapours into the air to ensure sustained combustion after the ignition source has been removed." The auto-ignition temperature (spontaneous ignition) according to ISO1 is defined as the lowest temperature at which ignition and sustained flame combustion of a liquid is achieved without an ignition source. The fire point is slightly higher than the flash point: 1-5°C for flammable liquids (FL), 30-35°C for combustibles. Typically, empirical formulas are used to analytically estimate the flash point T_{fire} , which relate the flash point to the boiling point of the liquid and the stoichiometric coefficient ν_{O_2} , structural energy bond coefficients, saturated vapour pressure and concentration diffusion coefficient. Based on the Jones model [5], the ignition temperature corresponds to the ratio of vapour pressure to the stoichiometric value p_s/p_{st} from 0.78 to 1.92. This difference can be explained by different methods of experimental determination of the ignition temperature of individual liquids, as well as by not taking into account the relative mass composition in the saturated near-surface layer. In [6], a formula for the ignition temperature of an individual flammable liquid was derived taking into account the composition of the liquid and gas phases and the stoichiometric ratio between vapours and oxygen in the near-surface layer.

The aim of this work is to make analytical estimates of the flash point of individual flammable liquids, binary solutions of flammable liquids and flammable liquids with water.

Ignition model. Ignition is initiated by a heat source (a regular flame) and occurs in the cold gas phase near the surface of the combustible liquid. As the liquid is heated and vaporised, the oxygen concentration in the near-surface layer decreases and the concentration of combustible vapour increases, reaching its stoichiometric value at the ignition temperature. Evaporation equation $A_f(\text{liq}) \rightarrow A_f(\text{g}) - L_f$. The heating of the droplet to the ignition temperature is carried out with virtually no heat loss due to evaporation, because the mass fraction of saturated vapours near the surface is less than 0.1, and the rest (0.9) is nitrogen and oxygen. A further increase in the temperature of the liquid due to heated air leads to spontaneous combustion - a displacement of the surface of the stoichiometric chemical reaction from the surface of the droplet and an increase in the and rate of chemical heat release and self-acceleration, which ends in a transition to stable flame combustion. The equation of the exothermic chemical reaction between combustible vapours and nitrogen-oxygen mixture and can be represented as follows:



The thermal effects of the reaction in terms of oxygen Q_{O_2} (J/kg O_2) and fuel Q_f are related $Q_{O_2} = \frac{Q_f \mu_f}{\nu_{O_2} \mu_{O_2}}$. Ignition and spontaneous combustion can only occur if the

condition of self-acceleration is fulfilled

$$Q_{O_2} Y_{O_2, \infty} E / c_{p, g} R T_{g, \infty}^2 > 4,$$

where E is the activation energy of the reaction, J/mol, $c_{p, g}$ is the specific isobaric heat capacity of the reaction gas mixture, J/kg·K, $T_{g, \infty}$ is the air temperature at infinity, and in the case of convection, at the boundary of the reduced film. In the case of ignition, the air temperature, $T_{g, \infty}$ is less than the boiling point, and in the case of spontaneous combustion, it is greater.

The first step is to calculate the molar and mass composition of all components of the gas phase. The sum of the mole fractions of oxygen x_{O_2} and nitrogen x_{N_2} , the partial pressures for a dry mixture of nitrogen and oxygen satisfies the condition: $x_{O_2} + x_{N_2} = 1$, $p_{air} = p_{O_2} + p_{N_2}$, $p_{N_2} = (1 - x_{O_2}) p_{air}$, $p_{O_2} = x_{O_2} p_{air}$. For air $x_{O_2} = 0.21$, $x_{N_2} = 0.79$.

In a saturated gas layer, at a combustible liquid temperature below the ignition temperature, the proportion of oxygen is much greater than the proportion of combustible vapours and is greater than the stoichiometric value. As the temperature of the liquid increases as a result of heating and evaporation of in the saturated gas layer, the proportion of combustible vapour increases and the proportions of oxygen and nitrogen decrease. The total pressure in the saturated gas phase layer, according Dalton's law, is equal to the atmospheric pressure

$$p_0 = p_{f, s} + p_{O_2, s} + p_{N_2, s} = p_{f, s} + p_{air, s}.$$

The sum of the mole fractions

$$\bar{p}_{f, s} + \bar{p}_{O_2, s} + \bar{p}_{N_2, s} = 1, \bar{p}_{O_2, s} = x_{O_2} \bar{p}_{air, s}, \bar{p}_{N_2, s} = (1 - x_{O_2}) \bar{p}_{air, s}.$$

Sum of mass fractions $Y_{O_2, s} + Y_{N_2, s} + Y_{f, s} = 1$.

At the ignition temperature near the surface of the liquid, the mass fraction of saturated vapours of the fuel $Y_{f, s} \big|_S$ reaches a value corresponding to the stoichiometric (equivalent) mass fraction $Y_f \big|_{Steh}$. That is

$$Y_f \big|_{Steh} = Y_{f, s} \big|_S. \quad (1)$$

Naturally, at the same time

$$Y_{O_2} \big|_{Steh} = Y_{O_2, s} \big|_S, Y_{N_2} \big|_{Steh} = Y_{N_2, s} \big|_S, Y_f / Y_{O_2} \big|_{Steh} = Y_{f, s} / Y_{O_2, s} \big|_S \quad (2)$$

According to the Clausius-Clapeyron law, the saturated vapour pressure of a combustible liquid increases with increasing temperature. At the same time, the heat

of vapour decreases slightly between the normal and boiling points. At the critical temperature, the heat of vapour is zero. According to Watson's formula [7]:

$$L_f = L_{f,boil} \left(\frac{T_{cr,f} - T}{T_{cr,f} - T_{boil}} \right)^{0.38} \approx L_{f,boil} (1 - B_f (T - T_{boil})), \quad B_f = \frac{0.38}{T_{cr,f} - T_{boil}}.$$

This allows us to represent the Clausius-Clapeyron law as

$$\bar{p}_{f,s} = \left(\frac{T}{T_{boil,f}} \right)^{\frac{-B_f L_{f,boil} \mu_f}{R}} \exp \left(\frac{L_{f,boil} (1 + B_f T_{boil}) \mu_f}{R T_{boil,f}} \left[1 - \frac{T_{boil,f}}{T} \right] \right).$$

Assuming that L_f is independent temperature:

$$\bar{p}_{f,s} = \frac{p_{fs0}}{P_0} = \exp \left(\frac{L_f \mu_f}{R T_{boil,f}} \left[1 - \frac{T_{boil,f}}{T} \right] \right). \quad (3)$$

Finding the concentrations of vapours, oxygen and nitrogen in a saturated layer near the surface of a combustible liquid

$$Y_{f,s} = \frac{\mu_f \bar{p}_{f,s}}{\mu_f \bar{p}_{f,s} + \mu_{air} (1 - \bar{p}_{f,s})}, \quad Y_{O_2,s} = \frac{x_{O_2} \mu_{O_2} (1 - \bar{p}_{f,s})}{\mu_f \bar{p}_{f,s} + \mu_{air} (1 - \bar{p}_{f,s})}, \quad (4)$$

where is the molar mass of the oxygen-nitrogen mixture $\mu_{air} = x_{O_2} \mu_{O_2} + (1 - x_{O_2}) \mu_{N_2}$.

For convenience, the chemical reaction equation for the interaction of a combustible gas with a dry nitrogen-oxygen mixture is presented as follows

$$\bar{p}_{f,s} \left[A_f + \nu_{O_2} \left(O_2 + \frac{1 - x_{O_2}}{x_{O_2}} N_2 \right) \right] = \bar{p}_{f,s} \left[\nu_{CO_2} CO_2 + \nu_{H_2O} H_2O + \nu_{O_2} \frac{1 - x_{O_2}}{x_{O_2}} N_2 \right].$$

Then the stoichiometric mass fractions of the components in the gas phase

$$Y_{f,Steh} = \frac{\mu_f \bar{p}_{f,s}}{\mu_f \bar{p}_{f,s} + \bar{p}_{f,s} \nu_{O_2} \left(\mu_{O_2} + \mu_{N_2} \left(\frac{1 - x_{O_2}}{x_{O_2}} \right) \right)} = \frac{\mu_f \bar{p}_{f,s}}{\mu_f \bar{p}_{f,s} + \mu_{air} \frac{\bar{p}_{f,s} \nu_{O_2}}{x_{O_2}}}, \quad (5)$$

$$Y_{O_2,Steh} = \frac{\bar{p}_{f,s} \nu_{O_2} \mu_{O_2}}{\mu_f \bar{p}_{f,s} + \mu_{air} \frac{\bar{p}_{f,s} \nu_{O_2}}{x_{O_2}}}, \quad Y_{N_2,Steh} = \frac{\bar{p}_{f,s} \nu_{O_2} \mu_{N_2} \left(\frac{1 - x_{O_2}}{x_{O_2}} \right)}{\mu_f \bar{p}_{f,s} + \mu_{air} \frac{\bar{p}_{f,s} \nu_{O_2}}{x_{O_2}}}.$$

Using the condition for and equations (1), (4) and (5), we have

$$\frac{\mu_f \bar{p}_{f,s}}{\mu_f \bar{p}_{f,s} + \mu_{air} \frac{\bar{p}_{f,s} \nu_{O_2}}{x_{O_2}}} = \frac{\mu_f \bar{p}_{f,s}}{\mu_f \bar{p}_{f,s} + \mu_{air} (1 - \bar{p}_{f,s})}. \quad (6)$$

From (6) we find the saturated vapour pressure at the ignition temperature

$$\bar{p}_{f,s} = \frac{x_{O_2}}{\nu_{O_2} (1 + x_{O_2} / \nu_{O_2})} = \frac{1}{\nu_{O_2} / x_{O_2} + 1}. \quad (7)$$

From (7), taking into account (3), we have the ignition temperature:

Table 1. Flash points of pure flammable liquids

Рідина	$T_{boil,}$ °C	ν_{O_2}	L_m , at T_{boil} , kJ/kg	T_{cr} , °C	T_{fire} , °C		T_i , °C exp [9, 10]
					for (8)	exp [10]	
acetaldehyde C_2H_4O	20.8	2.5	585	188.0	–35.1	–35	156, 172
ethyl acetate $C_2H_8O_2$	77.1	5	363	250.4	–1.4	6	400, 446
ethanol $CH_3(CH_2)OH$	78.4	3	838	243.0	19.5	18	404, 400
isopropanol $(CH_3)_2CHOH$	82.4	4.5	664	235.6	16.6	21	400, 430
1-propanol $CH_3(CH_2)_2OH$	97.2	4.5	691	263.7	28.6	30	370, 371
heptane $CH_3(CH_2)_5CH_3$	98.4	11	318	267.0	–4.7	–4	–, 223
1-butanol $CH_3(CH_2)_3OH$	117.0	6	585	288.6	38.7	43	410, 340
propylene glycol $C_3H_8(OH)_2$	188	4	645	351.0	101.7	110	–, 371
glycerol $C_3H_8O_3$	290	3.5	663	577.0	190	187	393, 400

$$T_{fire} = \frac{T_{boil.f}}{1 + \frac{RT_{boil.f}}{L_f \mu_f} \ln \left(1 + \frac{\nu_{O_2}}{x_{O_2}} \right)}. \quad (8)$$

Formula (8) coincides with the expression in our work [6], which used the condition $Y_f / Y_{O_2}|_{Steh} = Y_{f,s} / Y_{O_2,s}|_S$, and allows us to analyse the dependence of the ignition temperature on the physicochemical characteristics and composition of the nitrogen-oxygen mixture. The calculation results are presented in Table 1.

Let us assume the implementation of the empirical rule of Truton [8], according to which the ratio of the molar heat of vaporisation taken at the normal boiling point to the boiling point has the same value for non-polar liquids:

$$\Delta S_{vap} = \frac{L_f(T_{boil,f})\mu_f}{T_{boil,f}} = 88, \quad A_f = \frac{\Delta S_{vap}}{R} = \frac{L_f(T_{boil,f})\mu_f}{T_{boil,f}R} = 10.5,$$

and for polar liquids

$$\frac{L_f(T_{boil,f})\mu_f}{T_{boil,f}} = 110, \quad A_f = \frac{L_f(T_{boil,f})\mu_f}{T_{boil,f}R} = 13.$$

The ignition temperature can then be quickly estimated using a simplified formula

$$T_{fire} = \frac{T_{boil.f}}{1 + \frac{1}{A_f} \ln \left(1 + \frac{\nu_{O_2}}{x_{O_2}} \right)}.$$

The concentration of combustible vapour (mass fraction) decreases with increasing distance from the droplet surface, and the oxygen concentration increases. From formulas (3) and (4) we have:

$$Y_f = \frac{\mu_f \bar{p}_{f,s}}{\mu_f \bar{p}_{f,s} + \mu_{air} (1 - \bar{p}_{f,s})} \left(\frac{r_s}{r} \right), \quad Y_{O_2} = Y_{O_2,\infty} - \left(Y_{O_2,\infty} - \frac{x_{O_2} \mu_{O_2} (1 - \bar{p}_{f,s})}{\mu_f p_{f,s} + \mu_{air} (1 - \bar{p}_{f,s})} \right) \frac{r_s}{r}. \quad (9)$$

The distance from the surface of the droplet where the stoichiometry is set is found from equation

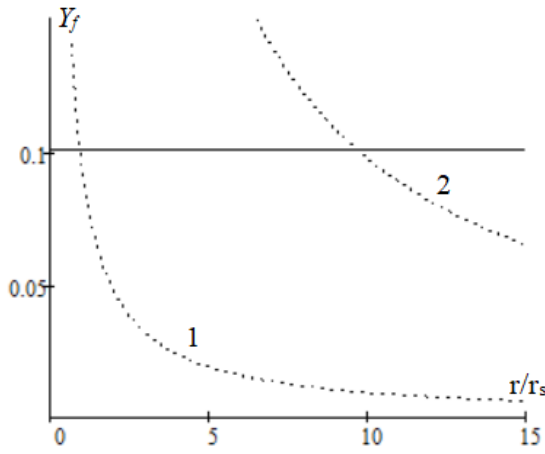


Fig. 1. Profiles near the droplet of ethanol vapour concentration (1- 291 K; 2- 350 K (T_{boil})) according to (9). The solid horizontal line characterises the stoichiometric value of the combustible vapour in the air. Calculation according to (5).

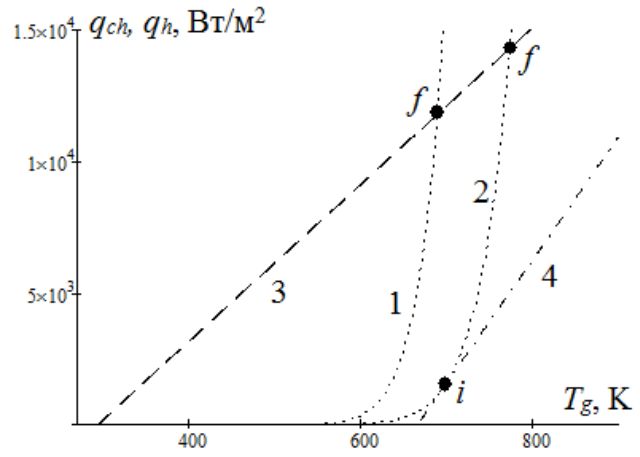


Fig. 2. Temperature dependences of heat output (droplet surface temperature 1 – $T_s = T_{fire} = 291\text{K}$, 2 – $T_s = T_{boil} = 350\text{K}$ and heat loss (3 – $T = 291\text{K}$, 4 – $T = 665\text{K}$) for an ethanol droplet with a diameter of 1 mm

$$\frac{\mu_f \bar{p}_{f,s}}{\mu_f \bar{p}_{f,s} + \mu_{air} \frac{\bar{p}_{f,s} v_{O_2}}{x_{O_2}}} = Y_{f,s} \frac{r_s}{r_{St}}.$$

In Fig. 1 shows the dependence of the concentration of combustible vapour on the distance from the surface of an ethanol droplet at the ignition temperature and the temperature close to the boiling point reached in heated air in the case of spontaneous combustion. From Fig. 1 shows that the stoichiometry is reached near the droplet surface and must be heated by an ignition source (pilot flame, for example) to ignite. When the temperature of the combustible liquid approaches the boiling point, the distance from the droplet r_{St}/r_s tends to

$$\lim_{\bar{p}_{f,s} \rightarrow 1} \frac{r_{St}}{r_s} = \lim_{\bar{p}_{f,s} \rightarrow 1} \frac{\mu_f \bar{p}_{f,s} + \mu_{air} \frac{\bar{p}_{f,s} v_{O_2}}{x_{O_2}}}{\mu_f \bar{p}_{f,s} + \mu_{air} (1 - \bar{p}_{f,s})} = 1 + \frac{\mu_{air} v_{O_2}}{\mu_f x_{O_2}}.$$

That is, the point where the stoichiometry between fuel vapours and air oxygen occurs, with increasing droplet temperature, moves away from the droplet surface (at the ignition temperature), but at a maximum distance of about 10 droplet radii. Fig. 2 shows the dependence of the ethanol vapour concentration on the distance from the droplet surface at the ignition temperature and the ethanol boiling point. Let's estimate the body temperature for the ignition of a liquid at the fire point. Assume that the reaction starts near the surface of the droplet, where the stoichiometry is observed. That is, the reaction is quasi-heterogeneous. The rate of chemical heat release of such a reaction should depend on the concentrations of fuel vapours and oxygen. But at low temperatures (fire point), there is more oxygen than vapour. Therefore, it is natural that we have a first-order reaction in fuel. The heat output per unit surface area of the droplet, taking into account the evaporation losses, is defined as:

$$q_{ch} = (Q_f - L_f)W_f, \quad W_f = k' \rho_g^2 Y_{f,s} Y_{O_2,s} \approx k \rho_{gs} Y_{f,s} Y_{O_2,\infty}, \quad k_1 = k_{1,0} \exp\left(-\frac{E_1}{RT_g}\right). \quad (10)$$

Here $k_0 = \rho_g \cdot 2 \langle L_{fr} \rangle \cdot k'$ – is the pre-exponential factor of the quasi-heterogeneous reaction, which depends on the free path length of the vapour molecules. T_g is the temperature of the gas cell near the droplet, where combustion develops. It is the initial value of this temperature that defines a hot body. The surface vapour concentration is determined by the Clausius-Clapeyron equation and is determined by the droplet surface temperature T .

The rate of heat removal from the stoichiometric reaction zone is determined by the Newton-Richman law:

$$q_h = \alpha(T_g - T_s), \quad \alpha = \beta c_{p,g} \rho_g, \quad \beta = \frac{D_{O_2} Sh}{d}, \quad D_{O_2} = D_{O_2,0} \left(\frac{T_g}{T_0}\right)^{1.8}. \quad (11)$$

Fig. 2 shows dependences (10) and (11). It can be seen that near 600 K there is a certain temperature above which chemical heat generation exceeds heat removal. This temperature corresponds to the minimum temperature of a raised heated body for the realisation of liquid ignition. This temperature is the critical temperature of forced ignition in a cold environment [11] - at higher initial temperatures, the chemical reaction accelerates, and at lower temperatures, the system cools down. Similar processes are possible in the so-called hysteresis region of heat and mass transfer.

Data from [12] were used for the calculation. This work considered the catalytic oxidation of ethanol over a platinum catalyst. It obtained a pre-exponential factor $k_0 = 4 \cdot 10^7$ m/s and an activation energy $E = 94$ kJ/mol. In this case, the activation energy was chosen to be 50% higher than $E = 141$ kJ/mol at the same value of k_0 .

Table 1 shows that the auto-ignition temperatures of most of the selected flammable liquids are in the order of 400 °C. It is near this temperature that the temperature of the pilot flame (heated body) is also found. Fig. 2 shows that the auto-ignition temperature corresponds to the point of contact of the heat release and heat loss curves. Moreover, the temperature of the gas medium (air) for the selected kinetic parameters of the ethanol oxidation reaction is 390 °C. The identified agreement will allow us to further use the thermal explosion theory to estimate the ignition and spontaneous combustion temperatures of other flammable liquids.

Ignition of solutions of flammable liquids with water. For aqueous solutions of combustible substances, the molar composition of the liquid phase is first set $Z_f + Z_{H_2O} = 1$.

The partial pressure of saturated vapours of the combustible component and water in the saturated layer in the gas phase according to Raoul's law is directly proportional to the mole fraction of the component in the liquid phase, i.e. $p_{fs} = Z_f p_{fs0}$, $p_{H_2O,s} = (1 - Z_f) p_{H_2O,so}$. According to Dalton's law, the total pressure in the saturated layer consists of the partial pressures of fuel vapour, water, oxygen and nitrogen:

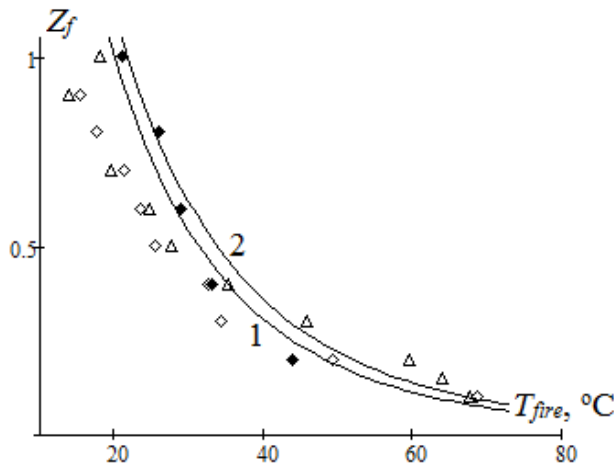


Fig. 3. Dependence of the mass fraction of a flammable liquid on the ignition temperature of its aqueous solution. Solid curves - calculation according to (14), dashed curves - calculation by Sabri [13], dots - experiment: 1 - ethanol, $\diamond, \circ$; 5 - isopropanol, Δ .

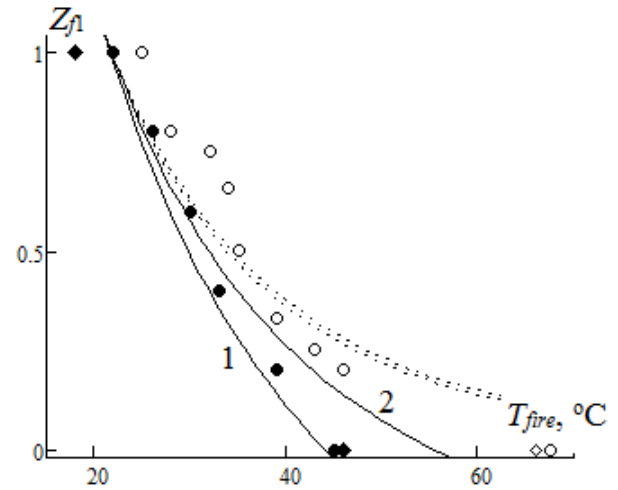


Fig. 4. Dependence of the mass fraction of the more volatile (first) component on the ignition temperature of a binary solution. Solid curves - calculation according to (15), dashed curves - calculation according to (14) (one of the components is inert), dots - experiment: 1 - n-octane/n-decane, $\circ, \diamond$; 2 - ethanol/butanol, $\diamond, \bullet$.

$$P_0 = p_{f,s} + p_{H_2O,s} + p_{O_2,s} + p_{N_2,s} = Z_f p_{f,s0} + (1 - Z_f) p_{H_2O,so} + x_{O_2} p_{air,s} + (1 - x_{O_2}) p_{air,s}$$

Then the molar fractions of the gaseous components

$$\bar{p}_{f,s} + \bar{p}_{H_2O,s} + \bar{p}_{O_2,s} + \bar{p}_{N_2,s} = 1, \quad \bar{p}_{N_2,s} = (1 - x_{O_2}) \bar{p}_{air,s}, \quad \bar{p}_{O_2,s} = x_{O_2} \bar{p}_{air,s},$$

$$Z_f \bar{p}_{f,s0} + (1 - Z_f) \bar{p}_{H_2O,so} + x_{O_2} \bar{p}_{air,s} + (1 - x_{O_2}) \bar{p}_{air,s} = 1$$

We find the mass fractions of saturated vapours and oxygen in the gas phase near the surface of a combustible liquid, taking into account the presence of water and nitrogen vapours:

$$Y_{f,s} = \frac{\mu_f Z_f \bar{p}_{f,s0}}{\mu_f Z_f \bar{p}_{f,s0} + \mu_{air} (1 - Z_f \bar{p}_{f,s0} - (1 - Z_f) \bar{p}_{H_2O,so}) + \mu_{H_2O,s} (1 - Z_f) \bar{p}_{H_2O,so}}, \quad (12)$$

$$Y_{O_2,s} = \frac{x_{O_2} \mu_{O_2} (1 - Z_f \bar{p}_{f,s0} - (1 - Z_f) \bar{p}_{H_2O,so})}{\mu_f Z_f \bar{p}_{f,s0} + \mu_{air} (1 - Z_f \bar{p}_{f,s0} - (1 - Z_f) \bar{p}_{H_2O,so}) + \mu_{H_2O,s} (1 - Z_f) \bar{p}_{H_2O,so}}.$$

The stoichiometric (equivalent) concentrations are calculated assuming that water vapour and nitrogen are not involved in the chemical transformation.

$$Y_{f,st} = \frac{\mu_f Z_f \bar{p}_{f,s0}}{\mu_f Z_f \bar{p}_{f,s0} + \mu_{H_2O,s} (1 - Z_f) \bar{p}_{H_2O,so} + Z_f \bar{p}_{f,s0} \mu_{air} \frac{v_{O_2}}{x_{O_2}}} \quad (13)$$

$$Y_{O_2,st} = \frac{x_{O_2} \mu_{O_2} (1 - Z_f \bar{p}_{f,s0} - (1 - Z_f) \bar{p}_{H_2O,so})}{\mu_f Z_f \bar{p}_{f,s0} + \mu_{H_2O,s} (1 - Z_f) \bar{p}_{H_2O,so} + Z_f \bar{p}_{f,s0} \mu_{air} \frac{v_{O_2}}{x_{O_2}}}$$

Using the ignition condition $Y_f|_{Steh} = Y_{f,s}|_S$, (11) and (12, we obtain the dependence of the mole fraction of the combustible liquid on the ignition temperature:

$$Z_f = \frac{\frac{x_{O_2}}{v_{O_2}} \left(1 - \exp \frac{L_{H_2O} \mu_{H_2O}}{RT_{boil,H_2O}} \left[1 - \frac{T_{boil,H_2O}}{T_{fire}} \right] \right)}{\left(1 + \frac{x_{O_2}}{v_{O_2}} \right) \exp \frac{L_f \mu_f}{RT_{boil,f}} \left[1 - \frac{T_{boil,f}}{T_{fire}} \right] - \frac{x_{O_2}}{v_{O_2}} \exp \frac{L_{H_2O} \mu_{H_2O}}{RT_{boil,H_2O}} \left[1 - \frac{T_{boil,H_2O}}{T_{fire}} \right]}. \quad (14)$$

The data of Sabri [13] on the fire point of aqueous solutions of acetone, methanol, ethanol, 1-propanol and 2-propanol were taken as objects for comparison.

Fig. 3 shows the calculated dependences of the ignition temperature for these aqueous solutions. In general, the dynamics of the increase in the ignition temperature with an increase in the proportion of water is in good agreement with the available experimental data and . It can be noted that the presence of 50% water in the solution increases its ignition temperature by 10 °C.

Ignition of binary solutions of combustible liquids. Initially, the molar composition of a binary mixture of combustible liquids is set $Z_{f1} + Z_{f2} = 1$. In the gas phase according to Raoul's law $\bar{p}_{f1,s} = Z_{f1} \bar{p}_{f1,s0}$, $\bar{p}_{f2,s} = (1 - Z_{f1}) \bar{p}_{f2,s0}$.

The saturated vapour pressures of combustible components are determined by the Clausius-Clapeyron law , if L_f is taken constant, then

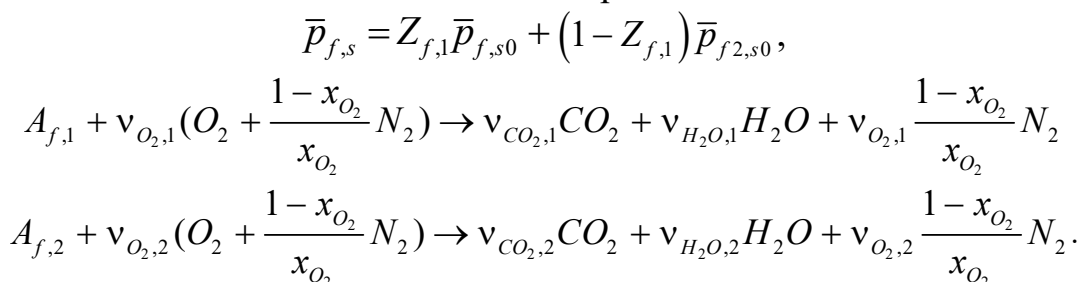
$$\bar{p}_{f1,s} = \frac{p_{f1,s0}}{P_0} = \exp \frac{L_{f1} \mu_{f1}}{RT_{boil,f1}} \left[1 - \frac{T_{boil,f1}}{T_{fire}} \right], \quad \bar{p}_{f2,s} = \frac{p_{f2,s0}}{P_0} = \exp \frac{L_{f2} \mu_{f1}}{RT_{boil,f2}} \left[1 - \frac{T_{boil,f2}}{T_{fire}} \right].$$

We find the mass fraction of saturated vapours[6]

$$Y_{f1,s} = \frac{\mu_{f1} Z_{f1} \bar{p}_{f1,s0}}{\mu_{f1} Z_{f1} \bar{p}_{f1,s0} + \mu_{air} \left(1 - Z_{f1} \bar{p}_{f1,s0} - (1 - Z_{f1}) \bar{p}_{f2,s0} \right) + \mu_{f2} (1 - Z_{f1}) \bar{p}_{f2,s0}},$$

$$Y_{O_2,s} = \frac{\mu_{O_2} x_{O_2} \left(1 - Z_{f1} \bar{p}_{f1,s0} - (1 - Z_{f1}) \bar{p}_{f2,s0} \right)}{\mu_{f1} Z_{f1} \bar{p}_{f1,s0} + \mu_{air} \left(1 - Z_{f1} \bar{p}_{f1,s0} - (1 - Z_{f1}) \bar{p}_{f2,s0} \right) + \mu_{f2} (1 - Z_{f1}) \bar{p}_{f2,s0}}.$$

The stoichiometric concentrations are found from chemical equations, taking into account the mole fractions of combustible vapours



The stoichiometric concentration of fuel vapours is found from the chemical equations

$$Y_{f1,ste h} = \frac{\mu_{f1} Z_{f,1} \bar{p}_{f,s0}}{\mu_{f1} Z_{f,1} \bar{p}_{f1,s0} + \frac{\mu_{air}}{x_{O_2}} \left(v_1 Z_{f,1} \bar{p}_{f1,s0} + v_2 (1 - Z_{f,1}) \bar{p}_{f2,s0} \right) + \mu_{f2} (1 - Z_{f,1}) \bar{p}_{f2,s0}}.$$

We use the ignition condition ($Y_{f1,s} = Y_{f1,ste h}$) and the formulas for $Y_{f1,s}$ and $Y_{f1,ste h}$. As a result, the dependence of the mole fraction of the first component in a binary solution on the ignition temperature will be

$$Z_{f,1} = \frac{\frac{x_{O_2}}{v_{O_2,1}} - \left(\frac{v_{O_2,2}}{v_{O_2,1}} + 1 \right) \exp \frac{L_{f2} \mu_{f2}}{RT_{boil,2}} \left[1 - \frac{T_{boil,2}}{T_{fire}} \right]}{\left(\frac{x_{O_2}}{v_{O_2,1}} + 1 \right) \exp \frac{L_{f1} \mu_{f1}}{RT_{boil,1}} \left[1 - \frac{T_{boil,1}}{T_{fire}} \right] - \left(\frac{v_{O_2,2}}{v_{O_2,1}} + 1 \right) \exp \frac{L_{f2} \mu_{f2}}{RT_{boil,2}} \left[1 - \frac{T_{boil,2}}{T_{fire}} \right]}. \quad (15)$$

For comparison, a solution of octane and decane, ethanol and 1-butanol were selected. The ignition temperatures of the components in these two pairs of coolants differ significantly, which will allow us to trace the dynamics of the influence of the solution composition. Fig. 4 shows the results of the calculation using formulas (14) and (15). A monotonic change in the ignition temperature value is observed when the composition of the binary solution changes. For a significant difference in the ignition temperatures of the two components (more than 20 °C), the volatile component can be considered inert when its content in the solution is less than 50 %. The smaller the difference, the greater the error..

Conclusions. In this paper, a methodology for calculating the ignition temperature of individual liquids of flammable substances, their aqueous solutions and binary solutions is proposed. It is based on the assumption that at the ignition temperature near the droplet surface, the stoichiometric ratio between vapour and oxygen for each component must be fulfilled. This approach makes it possible to obtain an analytical dependence of the component fraction in a binary solution on the ignition temperature and thus take into account not only the temperature dependence of saturated vapour of a liquid, but also the temperature dependence of the specific heat of vapour formation. Comparisons with the experimental results give satisfactory results.

References:

1. NFPA 30 Flammable and Combustible Liquids Code. – 2021 Edition. 167 p.
2. Babrauskas V. Ignition Handbook. // Fire Science Publishers, Issaquah, 2003. – 1116 p.
3. Li Yee Phoon, Azizul Azri Mustaffa, Haslenda Hashim, and Ramli Mat. A Review of Flash Point Prediction Models for Flammable Liquid Mixtures // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2014. – Vol. 53. – P. 12553-12565.
4. Vidal Vazquez, Migvia del C. Binary mixture flammability characteristics for hazard assessment / Texas A&M University, 2005. – 102 p.
5. Jones, J. C. A Means of Calculating the Fire Points of Organic Compounds // *Journal of Fire Sciences*, 2001. 19(1), 62–68.
6. Калінчак В.В., Черненко О.С., Копійка О.К. Удосконалення аналітичної оцінки температур займання рідин // *Пожарна безпека (FireSafety)*. – 2023. – №4. – С.43-49.

7. Kopyka O.K., Kalinchak V.V., Chernenko A.S. Evaporation of droplets of binary mixtures of lower monohydric alcohols in heated air // *Ukr. J. Phys.* – 2023. – Т. 68, № 10. – Р. 660.
8. Шпильрайн Э.Э., Кесельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. – М., Энергия, 1977. – 248 с.
9. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1991. – 432с.
10. Баратов А.Н., Корольченко А.Я., Кравчук Г.Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочн. изд. : в 2 книгах. – М., Химия, 1990. – 496 с.
11. Черненко О.С. Закономірності теплофізичних і хімічних процесів гістерезисного типу в аеродисперсних системах.// Автореферат дисертації доктора фізико-математичних наук. – Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Одеса, 2020. – 48 с.
12. Chernenko A.S., Kalinchak V., Kopyka A., Roziznanyi M., Fedorenko A.V Catalytic oxidation of acetone and ethanol on a platinum wire // *Physics and chemistry of solid state.* – 2023. – T.24, Vol.1. – P. 166-172. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.1.166-172>
13. From Flash and Fire Points of Water Miscible Flammable Liquid Mixtures to a Novel Method of Membrane Characterization / *Waseem Sabri* // Thesis. Ottawa, Canada, 2022. 92 p.

Калінчак В.В., Черненко О.С., Копійка О.К., Іванов М.О.
Стехіометрична модель запалювання горючих рідин та
їх бінарних сумішей

Управління характеристиками стійкого горіння та викидів при згоранні альтернативних рідких палив, зменшення вуглецевого індексу йде через використання в якості домішок кисневмісних спиртів та водневмісних речовин (водень, аміак, вода). Критичні температури вимушеного запалення і спонтанного запалення рідких палив є важливими характеристиками стійкого полум'яного горіння, які залежать від складу рідини та кисне-азотної газової суміші. В роботі вирішуються актуальні питання знаходження температури вимушеного займання горючих рідин і їх сумішей в кисне-азотному газовому середовищі з температурою меншою за температуру кипіння рідин в результаті короткочасного впливу на поверхню рідини пілотного полум'я (теплове джерело запалювання). Після віддалення від поверхні краплі джерела запалювання крапля продовжує стійке полум'яне горіння. В основі моделі лежить припущення, що при температурах рідини, менших за температуру займання, в насиченому шарі зміст кисню набагато більше, а горючих парів менше стехіометричного складу згідно рівнянню хімічної реакції. В той же час виконується необхідна умова займання – самоприскорення швидкості екзотермічної реакції. У результаті прогрівання і випаровування в насиченому газовому шарі при температурі займання концентрації компонент досягають еквівалентних значень, а початкове підвищення температури газового шару приводить до стійкого горіння краплі з власним дифузійним полум'ям.

На температуру займання рідин дослідники мало звертають уваги. Експериментальних значень вкрай мало. На температуру займання рідин дослідники мало звертають уваги. Експериментальних значень вкрай мало. Але існує стехіометрична модель Джонса, на якій основані більшість робіт. Нами розвинута стехіометрична модель для вимушеного займання і самозаймання та отримані аналітичні залежності температури займання для індивідуальних рідин, їх водних розчинів та бінарних розчинів двох легкозаймистих речовин. Ці залежності задовільно узгоджуються з наявними експериментальними даними.

Ключові слова: температура займання, пари горючої рідини, крапля, стехіометрія, бінарні розчини.

УДК 536.46

Копійка О.К.¹, Горліченко А.М.²

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,

²Військова академія (м. Одеса)

E-mail: kopyuka@onu.edu.ua

Займання газозавису частинок бору з вільною від оксиду поверхнею

В роботі представлений аналіз сучасного стану питання щодо займання дисперсних систем бору, як одного з перспективних компонентів твердих ракетних палив. З'ясовано, що основну, лімітуючу роль в уповільненні займання газозавису частинок бору відіграє стадія дифузії кисню через плівку триоксиду бору B_2O_3 на поверхні частинок бору. Детально розглянуті різні відомі способи (теплові, хімічні) інтенсифікації процесу займання та запропонований новий спосіб, який передбачає організацію процесу відразу на вільній від B_2O_3 поверхні частинок. Представлені результати розрахунків критичної температури займання монодисперсного газозавису частинок бору з $d_0 = 0,2$ мкм без початкового окисного покриття у нагрітому повітрі при нормальному атмосферному тиску. Запропонована схема реалізації експериментального методу визначення величини температури займання газозавису частинок твердого палива з можливістю варіювати об'ємну концентрацію останніх. Отримані експериментальні дані підтверджують ефект суттєвого зниження критичної температури займання газозавису частинок бору, у випадку, якщо організувати процес так, щоб під час реагування на поверхні частинок утворювався замість рідкого триоксиду бору B_2O_3 , газофазний диоксид B_2O_2 , та задовільно узгоджуються з результатами розрахунків по моделі займання частинок бору без початкової оксидної плівки.

Ключові слова: бор, займання, критична температура займання, газозавис частинок бору, оксидна плівка, оксид бору, компоненти твердих ракетних палив.

Вступ. Задачами теорії горіння щодо оптимізації умов спалювання різноманітних палив є, перед усім, виявлення основних фізичних та хімічних факторів, які впливають на цей процес, з подальшим визначенням залежності найбільш важливих для практичного використання величин від параметрів та властивостей системи.

Розв'язанню подібних задач передує класифікація паливних систем за фазовим складом палива і окиснювача. Так, найбільш поширеними в сучасній практиці горіння є гетерогенні системи, в яких виділення тепла відбувається на поверхні поділу фаз, а отже фазові переходи повинні суттєво впливати на процес горіння. Особливе місце серед представників класу гетерогенних паливних систем займають метали, для яких наявність оксидної плівки істотно ускладнює теоретичні моделі для описування процесів їх займання та горіння. В даній роботі представлені результати досліджень впливу оксидної плівки на величину критичної температури займання газозавису частинок бору, перспективи використання якого пов'язанні, передусім, як одного з компонентів твердих ракетних палив.

Бор, на відміну від легкокиплячих металів, у яких температура кипіння оксиду T_b більше температури кипіння металу, належить до тугоплавких елементів з температурами плавлення та кипіння $T_{\text{mel}}=2500$ К, $T_b = 3880$ К, що утворюють відносно летючі оксиди - $T_{\text{mel}}=720$ К, $T_b=2380$ К (при $p=1$ атм). У зв'язку

з цим, в процесі займання в сухих кисневмісних середовищах бор залишається твердим, а процеси, що обмежують швидкість реакції, пов'язані в основному з переходом оксиду послідовно через тверду, рідку та газоподібну фази.

З аналізу дослідних даних [1,2] для індивідуальних частинок бору з'ясовано механізм займання, який істотно відрізняється від механізму займання інших металів наявністю конкуруючих процесів утворення та випаровування оксиду. Саме випаровування оксиду, тобто. зменшення товщини його захисного шару, обумовлює займання частинок, а також мале їх вигорання за період займання.

Були ідентифіковані наступні стадії процесу займання: 1 – інертний прогрів; 2 – прогрів від реакції, що супроводжується зростанням товщини окисної плівки; при конкуруючому внеску випаровування плівка проходить через максимум і починає зменшувати товщину; 3 – стадія самоприскорюючогосявитончення окисної плівки і зростання температури частинки, яке фіналізується займанням. Співставлення температур займання частинок бору ($T_{\text{ign}} \sim 1950$ K) з аналогічними величинами для інших металів показує, що в області розмірів частинок, що становлять практичний інтерес (20-30 мкм), бор можна класифікувати як «складнозаймистий» елемент. Відносно високі значення температури та часу затримки займання бору визначають необхідність пошуку шляхів інтенсифікації процесу його займання.

Інтенсифікація займання газозавису частинок бору. Методи, які наразі широко застосовуються для інтенсифікації займання складнозаймистих металів таких, наприклад, як бор, алюміній, берилій, полягають у використанні різноманітних покриттів, амальгамування, легування з метою забезпечення фізико-хімічного впливу на метал або окисну плівку, що утруднює дифузію окислювача до поверхні металу [3].

Один з таких методів полягає у використанні бору у з'єднанні з магнієм, наприклад полібориду магнію, результати досліджень займаннягазозависуючого представлені у [4].

Інтенсифікувати займання частинок бору можна також шляхом зміни хімічного складу середовища навколо них, тобто за рахунок введення до основного окислювача (кисню з повітря) таких активних реагентів, що не дають конденсованих продуктів реакції з бором. Серед яких найбільший інтерес представляє хлор, що входить до складу широко використовуваних в ракетній техніці перхлоратів [5].

Ще одним способом змінити хімічний склад середовища з метою впливу на окисну плівку B_2O_3 є введення до складу окислювача перегрітої водяної пари [4,6,7]. У цьому випадку роль парів води зводиться до газифікації рідкої окисної плівки, що покриває поверхню реагуючих частинок і гальмує транспорт кисню.

Інтенсифікація займання складнозаймистих металів черездодатковий тепловий вплив на газове середовище, в якому знаходиться газозавис частинок розглядалась в роботах [4,8], де на прикладі магнію і бору було показано, що цього можна досягти шляхом використання механічної суміші порошків складнозаймистого і легкозаймистого металів. У цьому випадку метал, що має більш

низьку температуру займання і менший час затримки займання (магній), є додатковим тепловим джерелом а, отже, причиною інтенсифікації займання менш активного компонента суміші (бору).

Розглянуті методи інтенсифікації процесу займання газозавису частинок бору свідчать про те, що впливати на цей процес можна, причому досить ефективно, - у всіх випадках спостерігалось помітне зниження рівня температур і часу затримки займання. У той самий час, жоден із перелічених способів інтенсифікації займання бору не можна назвати універсальним.

Крім того, згадані тут методи мають й інші недоліки. Так, побічним ефектом методів, заснованих на тепловій дії на середовище (використання бору у вигляді механічних сумішей або хімічних з'єднань з легкозаймистими металами), є зниження сумарної калорійності палива. При хімічному ж впливі на середовище ступінь інтенсифікації займання частинок бору зростає із збільшенням величини добавки активного газоподібного компонента. Однак, надто велика частка добавки може призвести до того, що основного окиснювача (кисню), що залишився, виявиться недостатньо для завершення процесу займання бору. З огляду на все це, цілком переконливим виглядає необхідність подальших пошуків шляхів інтенсифікації процесу займання бору.

Займання газозавису частинок бору без початкового окисного покриття.

Аналізуючи механізм займання бору можна побачити, що основну лімітуючу роль в його уповільненні відіграє стадія дифузії кисню через плівку триоксиду бору B_2O_3 , яка з самого початку присутня на поверхні частинок, і надалі, під час реакції окислення, збільшує свою товщину. Спільною рисою всіх вищезгаданих методів інтенсифікації процесу займання частинок бору було припущення щодо необхідності впливу на рідку плівку борного ангідриду в ході реагування. Зазначена спільність підходів до вирішення питання щодо інтенсифікації займання газозавису частинок бору обумовлює висунування принципово іншої гіпотези, - організувати процес відразу на вільній від B_2O_3 поверхні частинок.

На користь такого способу інтенсифікації вказують дані отримані в роботі [9], де було показано, що на вільній від оксиду поверхні частинок бору в кисневмісних середовищах протікають паралельні екзотермічні реакції утворення газоподібних недооксидів BO і B_2O_2 , причому досить низька величина енергії активації провідної реакції ($2B + O_2 \rightarrow B_2O_2$, $E = 26700$ кал/моль) дозволяє сподіватися, що і надалі процес розвиватиметься без утворення триоксиду. Достатньо висока енергетичність цієї реакції дає підстави очікувати, що займання частинок бору відбуватиметься у відповідності до механізму теплового вибуху при більш низькому рівні температури середовища.

Розрахунок критичної температури займання газозавису частинок бору проводився за припущення, що на поверхні утворюється не рідка плівка триоксиду B_2O_3 , як в загальноприйнятих моделях займання, а газоподібний оксид B_2O_2 , тобто процес відбувається за схемою подібною до займання вуглецю.

Питання щодо визначення критичних умов займання монодисперсного газозавису гетерогено реагуючих частинок твердого пального розглядалось в ро-

боті [10]. За допомогою отриманого авторами виразу $\delta_{cr}^{r3} = \frac{1}{e(1+A)}$, можна у випадку газозавису частинок бору, пов'язати критичну температуру спалахування бору $T_{ign.cr}$ з іншими параметрами системи:

$$\frac{qEL^2 e C_m q_{O_2} k}{\lambda_{\infty} R T_{BB}^2 \rho_m Nu_w d_0} e^{-\frac{E}{RT_{bb}}} = 1.$$

Тут k , E і q константи швидкості і тепловий ефект хімічної реакції, C_m , ρ_m – концентрація і густина металу; d_0 – початковий діаметр частинок з яких складається газозавис; λ_{∞} і q_{O_2} – теплопровідність газу і масова частка кисню в середовищі; Nu_w – критерій Нусельта для теплообміну «газ-стінка», L – характерний розмір системи. При розрахунках величини критичної температури займання газозавису частинок бору як функції їх об'ємної концентрації $C_m = C_b$, значення цих констант приймалися рівними: $k = 10^6$ см/с; $E = 26700$ кал/моль; $q = 3960$ кал/г для $(2B + O_2 \rightarrow B_2O_3)$; $\rho_m = \rho_b = 2,34$ г/см³; $q_{O_2} = 0,23$; $\lambda_{\infty} = 2,3 \cdot 10^{-4}$ кал/см · с · К; $Nu_w = 5,6$; $L = 2,5$ см. Результати розрахунків критичної температури займання газозавису частинок аморфного бору з початковим діаметром $d_0 = 0,2$ мкм представлені на рис.1 (крива 3).

Для порівняння, на цьому ж рисунку, наведені результати розрахунків аналогічної залежності для випадку, коли на поверхні реагуючих частинок бору утворюється захисний шар рідкого триоксиду B_2O_3 (крива 2). При цьому припускалося, що займання частинок бору здійснюється за механізмом теплокінетичного вибуху (швидкість випаровування рідкої плівки B_2O_3 дорівнює нулю), а утворення триоксиду відбувається на поверхні частинки бору як результат його реакції з киснем, що дифундує через плівку, швидкість зростання товщини якої описується емпіричним законом [12]:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1,45 \cdot 10^{-6} \cdot T \cdot p_{O_2}}{h} e^{-\frac{42320}{RT}} = 1.$$

Співставлення наведених на рис.1 результатів розрахунків залежності $T_{ign.cr}(C_b)$ підтверджує справедливість запропонованої гіпотези щодо можливості інтенсифікації процесу займання бору за відсутності у початковий момент окисної плівки на поверхні частинок. Дійсно, в цьому випадку ($h_0 = 0$, крива 3) в діапазоні масової концентрації частинок бору $C_b = 200-500$ мг/л рівень необхідних для займання температур газозавису температур знижується на 1000-770 К

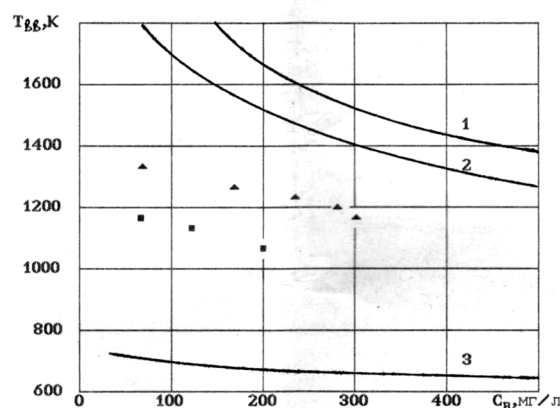


Рис.1 Залежність критичної температури займання газозавису частинок бору $T_{ign.cr}$ ($d_0 = 0.2$ мкм, $p = 1$ атм) від їх масової концентрації: 1 – розрахунок $T_{ign.cr}$ для ($h_0 \neq 0$) закон окислення [11]; 2 - розрахунок $T_{ign.cr}$ для ($h_0 \neq 0$) закон окислення [12]; 3- розрахунок $T_{ign.cr}$ ($h_0 = 0$); « » - результати експерименту ($h_0 \neq 0$); « » - результати експерименту ($h_0 = 0$).

(закон окислення для «товстих» плівок оксиду, крива - 1) та на 940-670 K (закон окислення для «тонких» плівок оксиду, крива - 2).

Таким чином, результати теоретичних розрахунків дозволяють передбачити ефект суттєвого зниження температури займання газозавису частинок бору, у випадку, якщо організувати процес так, щоб під час реагування на поверхні частинок утворювався не рідкий триоксид бору B_2O_3 , а газофазний недооксид B_2O_2 .

Експериментальне визначення температури займання газозавису частинок бору із вільною від оксиду поверхнею здійснювалося за допомогою установки, схема якої приведена на рис.2. Основними елементами установки були горизонтально розташована піч (1), з можливістю отримання максимальних температур навколишнього середовища до 1300K, та герметично ізольований бокс (2), що попередньо заповнювався інертним газом разом з системою приготування порошку для утворення аерозавису частинок бору. Попередня обробка порошку бору передбачала видалення окисної плівки B_2O_3 з поверхні частинок шляхом їх тривалого кип'ятіння у воді з подальшою сушкою та деагрегацією в системі (6). Підготовлений у такий спосіб порошок бору поміщався в датчик (3). Імпульсна подача частинок до рівномірно прогрітої зони здійснювалася потоком стиснутого повітря від компресора (5) через електромагнітний клапан (4) та розривну мембрану (7). Масова концентрація частинок бору в реакційному об'ємі визначалася ваговим методом. Займання фіксувалося візуально за допомогою дзеркала розташованого з торця пічки як спалах з яскраво-зеленим забарвленням, що є характерним для активного реагування бору з киснем та утворенням газофазних оксидів. Критична температура спалахування визначалася як найменша температура середовища за якої ще спостерігалось спалахування газозавису частинок бору.

Результати експериментального визначення критичної температури займання газозавису частинок бору $T_{ign.cr}$ як функції від їх масової концентрації C_b представлені на рис.1 для порошку бору з попередньою обробкою (дані 1) та бору, що не пройшов етап видалення плівки оксиду B_2O_3 з поверхні частинок (дані 2). Порівняльний аналіз даних цих експериментів підтверджує факт зниження критичної температури займання газозавису частинок бору у випадку з попередньо обробленою поверхнею частинок, в цілому приблизно на 200 градусів, відносно такої для газозавису частинок вкритих початковою окисною

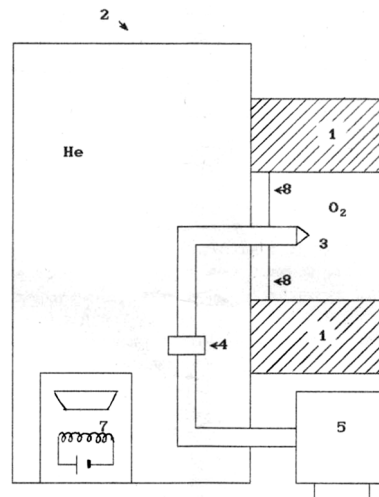


Рис.2 Схема експериментальної установки: 1- Піч з електричним нагрівальним елементом; 2- бокс з системою приготування порошку для утворення газозавису частинок бору; 3- датчик для впорскування частинок бору; 4- електромагнітний клапан; 5- компресор; 6- система для попередньої обробки порошку бору; 7- мембрана.

плівкою, у всьому дослідженому діапазоні масових концентрацій газозавису частинок бору. Зменшення величини $T_{ign.cr}$, що спостерігалось в експерименті при зростанні C_b відповідає загальним уявленням щодо механізму займання газозавису частинок бору. В той же час має місце суттєва кількісна відмінність даних експерименту і розрахунків для обох випадків ($h_0 = 0$ і $h_0 \neq 0$).

Відхилення результатів розрахунку залежності $T_{ign.cr}(C_b)$ від експериментальних даних ймовірно має методичний характер і пов'язано з неможливістю точно визначити сумарну масову концентрацію частинок бору та наявність її неоднорідності в об'ємі газозавису. Основна причина розбіжності даних полягає, поперше, у неможливості проконтролювати і точно визначити ступінь звільнення поверхні частинок від плівки оксиду, тоб то її товщину h_0 , по-друге, у складності забезпечити абсолютну дезагрегацію порошку частинок бору в реакційному об'ємі, а саме, неконтрольоване утворення значної кількості конгломератів частинок, безумовно змінює картину займання газозавису частинок бору.

Висновки. Отримані в даній роботі результати доводять перспективність запропонованого методу інтенсифікації процесу займання бору. Для його вдосконалення і розробки у подальшому практичних рекомендацій щодо оптимальних умов організації процесу попередньої обробки поверхні частинок бору і проведення експерименту слід, наприклад, застосувати плазменний спосіб отримання частинок бору і забезпечити довготривале та безпечне збереження активного (можливо пірофорного) порошку шляхом капсулювання частинок на початковій стадії його отримання.

Список літератури:

1. King M.K. Boron Ignition and Combustion in Air-Augmented Rocket Afterburners // CPJA Publication. – 1971. – № 204 (1). – P.243-259.
2. Золотко А.Н., Вовчук Я.И. Воспламенение дисперсных гетерогенных систем с параллельными реакциями // Физика горения и взрыва. – 1983. – № 2. – С.10-17.
3. Мествердт Р., Сельзер Х. К вопросу о горении бор-литиевых соединений в ракетах с ВРД // AIAA Paper 75. – 247.
5. Золотко А.Н. Комплексный анализ процессов воспламенения и горения дисперсных систем бора. / Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, Одесса, ОГУ, 1981. – 365 с.
6. Головки В.В. Воспламенение и горение бора в хлоре и хлорсодержащих средах./ Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Одесса, ОГУ, 1980. – 141 с.
7. Конейка К.М. Исследование процессов воспламенения совокупности частиц бора. / Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Одесса, ОГУ, 1977. – 125 с.
8. Sönten R., Friedrich A. A Simple Model of the Oxidation Kinetics of Boron in a Medium Containing Water Vapor. 2nd International Symposium of Special Topics in Chemical Propulsion: Combustion of Boron-Based Solid Propellants and Solid Fuels. March 4-6, 1991, Germany.

9. Matsko A.M., Zolotko A.N. The Ignition of Boron-Magnesium Dust Clouds. 2nd International Symposium of Special Topics in Chemical Propulsion: Combustion of Boron-Based Solid Propellants and Solid Fuels. March 4-6, 1991, Germany.
10. Вовчук Я.И., Золотко А.Н., Клячко Д.А., Полищук Д.И., Яковлева Т.А. Время горения частиц бора с учетом влияния диффузионного и кинетического факторов / Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем, Черногловка, 1977. – С. 90-93.
11. Руманов Э.Н., Хайкин Б.И. Критические условия самовоспламенения совокупности частиц // Физика горения и взрыва. – 1969. – № 1. – С. 129-137.
12. King M.K. Boron Particle Ignition in Hot Gas Streams // Combustion Science and Technology. – 1974. – Vol. 8. – pp. 255-273.
13. Kostuchenko N.D., Vovchuk J.I., Kiro S.A. Oxidation of Boron in Air. 2nd International Symposium of Special Topics in Chemical Propulsion: Combustion of Boron-Based Solid Propellants and Solid Fuels. March 4-6, 1991, Germany.

Kopiyka O.K., Gorlichenko A.N.

The ignition of the boron particles gas suspension with an oxide-free surface

Summary

The paper presents an analysis of the current state of the issue of ignition of dispersed boron systems, as one of the promising components of solid rocket fuels. It was found that the main, limiting role in slowing down the ignition of a gas suspension of boron particles is played by the stage of oxygen diffusion through the film of boron trioxide B_2O_3 on the surface of boron particles. Various known methods (thermal, chemical) of intensification of the ignition process are considered in detail and a new method is proposed, which involves organizing the process directly on the surface of the particles free from B_2O_3 . The results of calculations of the critical ignition temperature of a monodisperse gas suspension of boron particles with $d_0=0.2\ \mu m$ without an initial oxide coating in heated air at normal atmospheric pressure are presented. A scheme for implementing an experimental method for determining the ignition temperature of a gas suspension of solid fuel particles with the possibility of varying the volumetric concentration of the latter is proposed. The obtained experimental data confirm the effect of a significant decrease in the critical ignition temperature of a gas suspension of boron particles, if the process is organized so that during the reaction on the surface of the particles, instead of liquid boron trioxide B_2O_3 , gas-phase dioxide B_2O_2 is formed, and are satisfactorily consistent with the results of calculations based on the ignition model of boron particles without an initial oxide film.

Key words: boron, ignition, critical ignition temperature, gas suspension of boron particles, oxide film, boron oxide, solid rocket propellants components

ЕЛЕКТРОФІЗИКА

УДК 533.9; 535-4; 537.8; 538.9

Bekshaev A. Y.

Physics Research Institute, Odesa I. I. Mechnikov National University

E-mail: bekshaev@onu.edu.ua

Inverse Faraday effect and Stokes drift in plasma

Recent theory of the light-induced medium magnetization (inverse Faraday effect, IFE) performed by a transversely-limited circularly-polarized light beam [Phys. Rev. B 91, 020411 (2015)] predicts the existence of a “demagnetization current” (DC) at the beam periphery which, apparently, acts oppositely to the light-induced rotational motion of the charge carriers inside the beam and thus reduces the IFE by the factor of 2. In this note, taking the longitudinal component of the beam into account, we show that the peripheral DC is two times higher than was calculated before. Nevertheless, this circumstance does not cancel the IFE because the DC, as a sort of Stokes-drift current in plasma [Phys. Rev. E 105, 065208 (2022)], is accompanied by the additional “magnetization current” of the opposite direction. It is this current that is responsible for the medium magnetization, despite that, being a sort of the “bound” current, it performs no real charge transport and cannot be observed directly (akin to the Ampere currents in permanent magnets).

Keywords: *light-induced magnetization, inhomogeneous beam, longitudinal component, motion of charges in plasma, Stokes drift, bound current*

Introduction and problem formulation. When a circularly polarized (CP) light beam propagates through a medium with free charges (electrons), these are set in a rotational motion which induces the medium magnetization; this is the essence of “inverse Faraday effect” (IFE) [1–5]. Authors of the paper [3] have shown that in the usual case of spatially limited illuminating beam, the IFE is accompanied by the macroscopic drift of electrons circulating around the beam center, which produces a circular “demagnetization current” essentially decreasing the IFE-generated magnetic momentum induced in the medium. Now we readdress this problem based on the recently developed general approach to electromagnetic momentum and wave-induced drift phenomena in plasma [6,7].

Following to [3], we consider a monochromatic CP beam with frequency and wavenumber $k = \omega / c$ (c is the light velocity) propagating in a homogeneous medium along axis z ; the medium is conductive and contains free electrons of the charge $e < 0$ and mass m with the volume density n_e (in the equilibrium conditions, the charge of electrons is balanced by the “background” positive charge of unmovable ions). Let the electric vector transverse components of the beam field be

$$E_x = E_{\perp}, \quad E_y = i\sigma E_{\perp} \quad (1)$$

where $\sigma = \pm 1$ is the CP handedness, and $E_{\perp} \equiv E_{\perp}(x, y)$ is the Gaussian function of transverse coordinates,

$$E_{\perp}(x, y) = E_{\perp 0} \exp\left(-\frac{r^2}{w^2}\right) \quad (2)$$

where $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ is the polar radius within the beam cross section. As usual, we employ the complex representation of harmonic functions in which their real instantaneous values, e.g., $E_x(t)$, are determined as $E_x(t) = \text{Re}[E_x \exp(-i\omega t)]$, etc. In this representation, the electron velocities are related with the local values of the electric-field components according to equations [6]

$$\mathbf{v} = \frac{ie}{m\omega} \mathbf{E}; \quad (3)$$

in particular,

$$v_x = \frac{ie}{m\omega} E_x = \frac{ie}{m\omega} E_{\perp}, \quad v_y = \frac{ie}{m\omega} E_y = -\sigma \frac{e}{m\omega} E_{\perp}, \quad (4)$$

and the electrons perform a circular motion with the orbit radius $a = \frac{e}{m\omega^2} E_{\perp}$. In [3], the consideration is restricted to the transverse components but, in fact, any transversely limited beam contains also the longitudinal electric-field component [8–12]:

$$\mathbf{E} = \mathbf{e}_x E_x + \mathbf{e}_y E_y + \mathbf{e}_z E_z \quad (5)$$

where $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ are the unit vectors of the coordinate axes, and

$$E_z = \frac{i}{k} \left(\frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} \right) \sim \gamma E_{\perp}, \quad (6)$$

$E_{\perp} = (kw)^{-1}$ is the small parameter of the paraxial approximation [8–10]. Note that in paraxial fields all the field components show an oscillatory behavior along the longitudinal direction which is expressed by the factor $\exp(ikz)$ implicitly entering each term of equations (2) – (6).

Magnetization analysis. For determinacy, our further analysis is localized to the initial cross section $z = 0$ (and, maybe, its nearest vicinity, see below), which is supposed to coincide with beam waist. The rotational motion of electrons, described by (4), is the source of the material electromagnetic spin $\mathbf{s}^M$ and magnetization $\mathbf{M}$ of the medium whose densities are determined by equations (43) and (44) of Ref. [6]:

$$\mathbf{s}^M = \frac{mn_e}{2\omega} \text{Im}(\mathbf{v}^* \times \mathbf{v}), \quad \mathbf{M} = \frac{e}{2mc} \mathbf{s}^M. \quad (7)$$

With account for (2), (3) and (4), this results in

$$\mathbf{M} = \frac{e}{16\pi mc\omega} \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \text{Im}(\mathbf{E}^* \times \mathbf{E}), \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 n_e}{m} \quad (8)$$

(ω_p is the plasma frequency), which exactly coincides with the magnetization calculated in (11) of [3] – the only precaution is to convert the expression from Gaussian to SI units, which can be made via replacements [13]

$$\mathbf{M} \rightarrow \mathbf{M} \sqrt{\frac{\mu_0}{4\pi}}, \quad e \rightarrow \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}}, \quad \mathbf{E} \rightarrow \mathbf{E} \sqrt{4\pi\epsilon_0}, \quad c \rightarrow \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0\mu_0}}.$$

Taking only the transverse electric field components E_x, E_y , expression (8) reduces to the form

$$\mathbf{M} = \mathbf{e}_z \frac{\sigma e^3 n_e}{2m^2 c \omega^3} E_{\perp 0}^2 \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2}\right) \quad (9)$$

which describes the magnetization density in the plasma illuminated by the Gaussian CP beam (1), (2). The allowance for longitudinal velocity components following from (3) and (5) give small corrections of (9) which are neglected in further reasonings.

Stokes-drift contribution. The paper [3] indicates that the microscopic circulation of electrons described by equations (4) is not the only source of the medium magnetization. The results (8), (9) are obtained upon assumption that the electric field amplitude is the same on the whole electron's trajectory, which is only correct if the electron's orbit radius is infinitely small or the optical field is spatially homogeneous. In real situations, different parts of the electron's orbit "feel" different electric field strengths, according to (2), and this invokes a macroscopic regular drift of electrons. The drift velocity is calculated in [3] by expanding the instantaneous electron velocity in a perturbation series, where the high oscillatory velocity is supplemented by small "slow" drift components, and the time-averaging over the optical oscillation period is performed. Here, we consider the drift behavior of the oscillating electrons by means of the recently proposed regular way based on the Stokes drift concept [6,7]. According to this concept, in a wave field, the charge carriers (electrons) experience a regular "slow" drift whose velocity can be determined as

$$\mathbf{v}_d = \frac{1}{2\omega} \text{Im} \left[(\mathbf{v}^* \cdot \nabla) \mathbf{v} \right]. \quad (10)$$

For a paraxial field, since $(\partial/\partial z)[...] \approx ik[...]$ and, according to (6), $v_z = \frac{i}{k} \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} \right)$ equation (10) leads to expressions

$$\mathbf{v}_d = \frac{1}{2\omega} \text{Im} \left[\left(v_x^* \frac{\partial}{\partial x} + v_y^* \frac{\partial}{\partial y} + v_z^* \cdot ik \right) (\mathbf{e}_x v_x + \mathbf{e}_y v_y + \mathbf{e}_z v_z) \right] = \mathbf{v}_{d\perp} + \mathbf{v}_{d\parallel}; \quad (11)$$

$$\mathbf{v}_{d\perp} = \frac{1}{2\omega} \text{Im} \left[\left(v_x^* \frac{\partial}{\partial x} + v_y^* \frac{\partial}{\partial y} \right) (\mathbf{e}_x v_x + \mathbf{e}_y v_y) \right], \quad \mathbf{v}_{d\parallel} = \frac{1}{2\omega} \text{Im} \left[\left(\frac{\partial v_x^*}{\partial x} + \frac{\partial v_y^*}{\partial y} \right) (\mathbf{e}_x v_x + \mathbf{e}_y v_y) \right] \quad (12)$$

(only terms of the first order in (6) are kept).

These results show that the drift velocity consists of two summands. The first summand $\mathbf{v}_{d\perp}$ follows from the transverse field components only, the second one $\mathbf{v}_{d\parallel}$ appears due to the longitudinal field (6). Under conditions (4), the expression (12) for $\mathbf{v}_{d\perp}$ can be represented as

$$\mathbf{v}_{d\perp} = \frac{\sigma e^2}{2m^2 \omega^3} E_{\perp} \left(\mathbf{e}_y \frac{\partial}{\partial x} - \mathbf{e}_x \frac{\partial}{\partial y} \right) E_{\perp} = \mathbf{e}_{\phi} \frac{\sigma e^2}{2m^2 \omega^3} E_{\perp} \frac{\partial E_{\perp}}{\partial r}, \quad (13)$$

where $\mathbf{e}_\phi$ is the unit vector of the polar azimuth $\phi = \arctan(y/x)$. With this drift component, the electric current is associated:

$$\mathbf{j}_{d\perp} = en_e \mathbf{v}_{d\perp}, \quad (14)$$

which exactly coincides with the drift current calculated earlier (see equation (24) in [3]). Therefore, the Stokes drift in plasma explains the drift current phenomenon described in [3] and confirms its numerical value. However, our analysis also reveals that the result of [3], based on the transverse optical-field components, is incomplete; there exists an additional drift-current part emerging due to the longitudinal field component and associated with the term $\mathbf{v}_{d\parallel}$ of equations (11), (12). Based on (4) and (12), one can easily find that

$$\mathbf{v}_{d\parallel} = \mathbf{e}_\phi \frac{\sigma e^2}{2m^2 \omega^3} E_\perp \frac{\partial E_\perp}{\partial r} = \mathbf{v}_{d\perp} \quad (15)$$

and, therefore, that the total “macroscopic drift current” accompanying the IFE is two times higher than the value obtained in [3]:

$$\mathbf{j}_d = \mathbf{j}_{d\perp} + \mathbf{j}_{d\parallel} = 2\mathbf{j}_{d\perp} = \mathbf{e}_\phi \frac{\sigma e^3 n_e}{m^2 \omega^3} E_\perp \frac{\partial E_\perp}{\partial r} = -\mathbf{e}_\phi \frac{2\sigma e^3 n_e}{m^2 \omega^3} E_{\perp 0}^2 \frac{r}{w^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2}\right). \quad (16)$$

[Note that the longitudinal-field contribution $\mathbf{j}_{d\parallel}$ can be, of course, calculated by the perturbation method accepted in [3]. To this end, equations (15) of [3] should be supplemented by the term accounting for the field variation along axis z :

$$\mathbf{E}(y, z) = \mathbf{E}_{gc} + (y - y_{gc}) \frac{\partial E_\perp}{\partial y} \frac{\mathbf{E}_{gc}}{E_\perp} + (z - z_{gc}) \frac{\partial E_\perp}{\partial z} \frac{\mathbf{E}_{gc}}{E_\perp}$$

where the subscript “gc” denotes the quantities related to the “gyration center”, and

$$z - z_{gc} \simeq \frac{1}{\omega} v_z = -\frac{e}{m\omega k} \left(\frac{\partial E_\perp}{\partial x} + i\sigma \frac{\partial E_\perp}{\partial y} \right), \quad \frac{\partial E_\perp}{\partial z} \simeq ikE_\perp.$$

After these transformations, repeating the procedure of equations (16) – (24) of [3] and properly time-averaging directly leads to our results (15) and (16)].

IFE magnetization paradox and its resolution. The correction (16) of the previous finding of [3] looks just quantitative but actually it imposes rather dramatic conclusions. Really, the drift current (14) was interpreted [3] as an additional source of magnetization which acts oppositely to the microscopic orbiting of individual electrons, and its contribution decreased the total magnetic moment of the medium by a factor of two (see equations (13) and (28) of [3]). Consequently, the presence of yet another summand $\mathbf{j}_{d\parallel}$ of the same value would completely eliminate the IFE magnetization! This conclusion looks quite paradoxical, especially in view of the well known experimental confirmations of the IFE (see, e.g., [5]) and its phenomenological explanations [1,4].

To resolve this paradox, one may notice that the drift current, introduced in [3] and analyzed in the above paragraphs of the present note, is not the only macroscopic current induced by the electromagnetic field in plasma. Really, the material spin (7) is

accompanied by the spin momentum [6,9,10,14–16] with the density $\mathbf{p}_S^M = \frac{1}{2} \nabla \times \mathbf{s}^M$, which implies the corresponding electric current

$$\mathbf{j}_S^M = \frac{e}{m} \mathbf{p}_S^M = c \nabla \times \mathbf{M}. \quad (17)$$

Remarkably, this is just the “magnetization current” associated with the magnetic moment density $\mathbf{M}$ [1, 17, 18] (in this context, the drift current (16) can be called “demagnetization current”). Using expression (9), one can easily find its explicit form for the field configuration analyzed in this note:

$$\mathbf{j}_S^M = \mathbf{e}_\phi \frac{2\sigma e^3 n_e}{m^2 \omega^3} E_{\perp 0}^2 \frac{r}{w^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2}\right), \quad (18)$$

which is exactly the opposite of the drift current (16). This rather interesting result is, in fact, quite expectable because it demonstrates a special case of the mutual compensation of the Stokes-drift and spin-momentum contributions substantiated in the general form by equations (41), (42) and (44), (47) of Ref. [6].

Discussion and conclusion. To sum up, we emphasize that, contrary to the conclusion of Ref. [3], the “demagnetization current” (16) does not generate the medium magnetization opposite to the IFE magnetization (9) (and accordingly, does not diminish or nullify the IFE itself). Actually, the current (16) is compensated by the “magnetization current” (18) and is thus not able to affect the magnetization induced by the microscopic orbital motion of electrons. Moreover, the IFE with spatially limited magnetizing beams is not coupled with any “visible” macroscopic current circulating around the perimeter of the laser beam (at least, in the simple medium and beam configurations considered here and in [3]). At the same time, there are important differences in physical nature of the mutually compensating currents (16) and (17), (18). The drift current (16) is coupled with the real azimuthal flux of charges while the current (17), (18) is “bound” [17,18]: it performs no real charge transport and cannot be measured by an ammeter. It expresses the combined action of the microscopic orbital motions of all electrons and can be interpreted as a result of incomplete compensation of the linear velocity components of the adjacent microscopic electron orbits [9, 15, 19].

Undoubtedly, the same mechanism of the macroscopic current formation is qualitatively applicable to the IFE generated by any spatially-limited light beam. For example, consider a flat-top beam with an arbitrary asymmetric intensity profile (Fig. 1). Inside the central part of the beam cross section (enclosed by the contour A), the intensity is assumed homogeneous, so that the electrons describe absolutely identical and perfectly circular orbits thus producing a homogeneous magnetization. Simultaneously, the microscopic motions of adjacent electrons completely cancel each other, which leaves no room for macroscopic currents. However, at the cross-section periphery (between the contours A and B), the beam intensity falls down; the electric field is distributed inhomogeneously, which is the source of the drift current $\mathbf{j}_d = en_e \mathbf{v}_d$ (10) – (12) and of the magnetization current $\mathbf{j}_S^M$ (17). However, the result-

ing macroscopic current is not observable because, generally, $\mathbf{j}_d = -\mathbf{j}_S^M$ [6], and, anyway, it does not affect the IFE-induced magnetization of the illuminated medium region (interior of the contour B).

It can be noted, however, that the full compensation of the drift current $\mathbf{j}_d$ and the magnetization current $\mathbf{j}_S^M$ does not mean the full compensation of other, non-electromagnetic aspects of the Stokes drift (10) and the material spin momentum $\mathbf{p}_S^M$ (see (17)). This follows from the difference in their physical nature [6,14,15]. In particular, the real transfer of mass and charge associated with the Stokes-drift momentum $\mathbf{p}_d = (m/e)\mathbf{j}_d$ can produce a specific mechanical action that presumably can be detected if the plasma medium contains suspended (embedded) particles, impurity atoms, etc. On the contrary, the spin momentum performs no mass transfer (for which reason it is called sometimes “virtual” [20]), and its mechanical manifestation, if it exists, will look quite differently. Such expectations are supported by the fact that the drift momentum $\mathbf{p}_d$ is a part of the “orbital” (canonical) momentum while the material spin momentum $\mathbf{p}_S^M$ belongs to the spin part of the spin-orbital (canonical) electromagnetic-momentum decomposition [9,10,16,20,21], and the difference in mechanical actions of the spin and orbital momenta in vacuum are well established [20, 22].

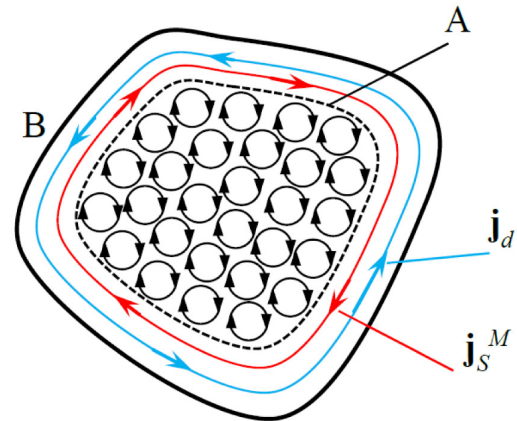


Fig. 1. Cross section of a flat-top beam. The light intensity is constant within the central area enclosed by the dashed contour A and decreases to zero in the space between the contour A and the solid contour B (the beam “boundary”). Blue and red contours with arrows schematically indicate the drift current (16) and the magnetization current (17).

References

1. Landau L. D., Lifshitz E. M., Pitaevskii L. P. *Electrodynamics of Continuous Media*. – Oxford: Pergamon, 1984. – 460 p.
2. Hertel R. Theory of the inverse Faraday effect in metals // *J. Magn. Magn. Mat.* – 2006. – V. 303. – L1.
3. Hertel R., Fähnle M. Macroscopic drift current in the inverse Faraday effect // *Phys. Rev. B*. – 2015. – V. 91. – 020411.
4. Pitaevskii L. P. Electric forces in a transparent dispersive medium // *Sov. Phys. JETP*. – 1961. – V. 12. – P. 1008–1013.
5. Deschamps J., Fitaire M., Lagoutte M. Inverse Faraday effect in a plasma // *Phys. Rev. Lett.* – 1970. – V. 25. – P. 1330.
6. Bliokh K. Y., Bliokh Y. P. Momentum, angular momentum, and spin of waves in an isotropic collisionless plasma // *Phys. Rev. E*. – 2022. – V. 105. – 065208.
7. Bliokh K. Y., Bliokh Y. P., Nori F. Ponderomotive forces, Stokes drift, and momentum in acoustic and electromagnetic waves // *Phys. Rev. A*. – 2022. – V. 106, No 2. – L021503.
8. Lax M., Louisell W. H., McKnight W. B. From Maxwell to paraxial wave optics // *Phys. Rev. A*. – 1975. – V. 11, No 4. – P. 1365.

9. *Bekshaev A. Y., Bliokh K. Y., Soskin M. S.* Internal flows and energy circulation in light beams // *J. Opt.* – 2011. – V.13. – 053001.
10. *Angelsky O. V., Bekshaev A. Y., Hanson S. G., Zenkova C. Y., Mokhun I. I., Zheng J.* Structured light: Ideas and concepts // *Front. Phys.* – 2020. – V.8. – 114.
11. *Bekshaev A. Y.* Polarization-dependent transformation of a paraxial beam upon reflection and refraction: A real-space approach // *Phys. Rev.* – 2012. – V.85. – 023842.
12. *Forbes K. A., Green D., Jones G. A.* Relevance of longitudinal fields of paraxial optical vortices // *J. Opt.* – 2021. – V.23. – 075401.
13. *Jackson J. D.* Classical Electrodynamics. – New York: Wiley, 1999.
14. *Bliokh K. Y., Bekshaev A. Y., Nori F.* Optical momentum and angular momentum in complex media: from the Abraham–Minkowski debate to unusual properties of surface plasmon-polaritons // *New J. Phys.* – 2017. – V.19. – 123014.
15. *Bekshaev A. Y., Bliokh K. Y.* Spin and momentum of the light fields in inhomogeneous dispersive media with application to surface plasmon-polariton waves // *Ukr. J. Phys. Opt.* – 2018. – V.19. – P. 33–48.
16. *Bekshaev A.Y., Angelsky O.V., Zheng J., Hanson S.G., Zenkova C.Yu.* Microscopic analysis of the energy, momentum, and spin distributions in a surface plasmon-polariton wave // *Opt. Mater. Express.* – 2021. – V.11. P. 2165–2191.
17. *Purcell E. M.* Electricity and Magnetism (Berkeley Physics Course, Vol. 2), 2nd Edition. – McGraw-Hill, 1985. – 506 p.
18. *Herczyński A.* Bound charges and currents // *Am. J. Phys.* – 2013. – V.81. – P. 202–205.
19. *Bekshaev A. Y.* Spin angular momentum of inhomogeneous and transversely limited light beams // *Proc. SPIE.* – 2006. – V.6254. – P. 56–63.
20. *Bliokh K. Y., Bekshaev A. Y., Nori F.* Extraordinary momentum and spin in evanescent waves // *Nat. Commun.* – 2014. – V.5. – P. 3300.
21. *Berry M. V.* Optical currents // *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* – 2009. – V.11. – 094001.
22. *Bekshaev A. Y.* Subwavelength particles in an inhomogeneous light field: optical forces associated with the spin and orbital energy flows // *J. Opt.* – 2013. – V.15. – 044004.

Бекшаєв О. Я.

Обернений ефект Фарадея і дрейф Стокса у плазмі

Анотація

Недавно опублікована теорія світлоіндукованого намагнічування середовища (обернений ефект Фарадея, ОЕФ), що відбувається під дією поперечно-обмеженого циркулярно поляризованого світлового пучка [Phys. Rev. B 91, 020411 (2015)] розкриває існування «струму розмагнічування» на периферії пучка, який нібито діє протилежно індукованому світлом обертальному руху носіїв заряду всередині пучка і таким чином зменшує намагнічування удвічі. У даній роботі, враховуючи позовжню складову електричного поля пучка, ми показуємо, що насправді периферійний «струм розмагнічування» у два рази більший, ніж було розраховано раніше. Проте ця обставина не скасовує ОЕФ, оскільки «струм розмагнічування», будучи різновидом дрейфового струму Стокса в плазмі [Phys. Rev. E 105, 065208 (2022)], супроводжується додатковим «струмом намагнічування» протилежного напрямку. Саме цей струм відповідає за намагнічування середовища, попри те, що будучи «зв'язаним», він не призводить до реального перенесення зарядів і не може бути виміряний амперметром (подібно до струмів Ампера у постійних магнітах).

Ключові слова: світло індуковане намагнічування, неоднорідний пучок, позовжня компонента, рух зарядів у плазмі, дрейф Стокса, зв'язаний струм.

UDK 533.9, 524.1

Doikov D.N.^{1,2}, Doikov M.D.³

¹. Dept. of Physics, Medical Laboratory, Northern Medical Center, Poria, Israel.

². Department of Mathematics, Physics and Astronomy, Odesa National Maritime University, Ukraine. E-mail: dmitro.doikov@gmail.com.

³. Faculty of Physics and Technology, Plovdiv University "Paisii Hilendarski", Plovdiv, Bulgaria. E-mail: marik.doikov@gmail.com

Spectra of lighting in some windows of transparency of x-ray and γ -radiation

The processes associated with the formation of lightning and their spectra during atmospheric and volcanic phenomena were considered as a means of studying the atmospheric plasma in the X-ray and soft γ -ray bands. It was found that the time intervals, power of the processes, and their energy make it possible to develop new generation equipment. The lightning spectra cover the X-ray and gamma-ray bands. Hard radiation detectors have been developed and proposed for their registration. It is shown that in a physical system of emitter (lightning), absorber (medium between lightning and detector), and the detector itself, the spectral structure on the detector depends on the distance to the source and the chemical composition of the environment around thunderstorms and volcanoes. Therefore, we have calculated and found the intervals of quanta energies in which the absorber response is small. Such spectral regions are called transparency windows and are necessary for the design of appropriate detectors. In the transparency windows, the original spectra of lightning discharges are observed. To conduct field work and reduce the influence of the atmosphere during a thunderstorm, the percentage contribution of air and water extrusion in atmospheric thunderstorms was found. For volcanic discharges, silicates and Al_2O_3 particles were taken. The parameters of the previously designed high-speed electrical interface suitable for operation under high voltage conditions, which is supplied to the $CsPbBr_3$ or $Lu(SiO)_5$ detector-crystal, were obtained and described. The main economic and operational advantages of the proposed spectroscopic equipment in the field are emphasized. The operation of the high-speed spectrograph in outer space was modeled in the absence of the need for its operation without deep cooling. The transparency windows and the structure of the radiation field in the X-ray and γ -ray bands were calculated and systematized.

Keywords: hard radiation detectors, lightning, radiation deposition, X-ray transparent windows, diffusion emission, thunderstorm aerosol.

1. Introduction. During the motion of quanta from the Emitter towards the Detector the processes of photoabsorption, incoherent Compton and coherent Rayleigh scattering are noticeable. As a result of photo absorption, there is also induced (characteristic) radiation. To register the latter, it is necessary to take into account that according to the presented graphs in the long-wave wing of the X-ray spectrum photo absorption prevails. Photo absorption and corresponding resonance radiation are directly proportional. A part of quanta with energies not falling on the resonant K-lines of carbon, nitrogen and oxygen can go beyond the Absorber. The exception is the transparency window in the energy range of 280 eV (atomic oxygen), 380 eV (atomic nitrogen) and 440 eV (atomic carbon). Strong resonant scattering is observed near the marked characteristic lines. Therefore, the soft X-ray field at wavelengths of 2 - 4 nm is used to study microscopic particles and biological structures. To accomplish such a task, the incoming or diffuse radiation field must be sufficiently powerful. In X-ray

microscopy, the role of the Emitter is played by a source of powerful cyclotron radiation. The absence of such sources can be compensated by the registration of resonance scattering near the indicated lines. Let us also note that even primitive photographic and visual observations of lightning show the stepwise character of the current motion. Such curvilinear motion of relativistic electrons leads to flashes of synchrotron radiation in the specified wavelength interval in microsecond time intervals. In other words, our designed detector should have high sensitivity in the indicated intervals of the X-ray and gamma spectrum.

2. The energy resource of lightning. Lightning discharges of thunderstorm and volcanic origin are formed in the zone of high potential difference $\Delta\varphi=100$ MV, electric field strength $E=1000$ V/m. In thunderstorm clouds, the cloud potential is formed by friction and collision of microscopic aerosols, mainly consisting of water. Initial inoculum charges can form showers and individual cosmic rays. In volcanic lightning, the main potential and inoculum charges are formed by solid particles.

The Earth's atmosphere during storms and volcanic phenomena a possible to study the state of atmospheric plasma, including various aerosols. For elements with small atomic numbers the characteristic lines are in soft X-ray. The present work takes water vapor as the main aerosol component. Between the clouds pure water together with atmospheric gas are in a strong electric field with potential difference $\Delta\varphi\approx(10^6-10^8)$ V. It has been shown that the hard radiation flux generated by lightning is the result of transforming the initial braking spectrum of relativistic electrons and collisions of protons, ions of C, N, and O elements with resting atoms of the medium. Both currents consisting of ions and electrons are directed in opposite directions.

The gamma and X-ray radiation of lightning reaches the detectors with strongly attenuated long-wave part. At energies less than 1 KeV, practically all energy of long-wavelength X-ray quanta is spent in photo-ionization of surrounding water vapor. However, in the wavelength range (2.34 – 4.4) nm we have bound energies 530 – 280 eV. There is a transparency window with characteristic K-lines of C, N, O atoms. We propose a method and compose a model for registration of radiation fluxes in the window of water transparency. This allows us to study the plasma in which intensive ionization processes occur by the joint action of photons and impact ionization of atoms by electrons and protons. The protons and electrons experience collisions with target atoms - C, N, O - of elements. It was obtained that at sufficiently high saturation with water vapor around the lightning. Its long-wave part is cut off in the X-ray spectrum. The relationship between water vapor content and radiation intensity at the receiver is described. The concurrence of the processes of scattering, absorption of X-ray quanta and formation of induced secondary quanta (characteristic emission of C, N, O elements) is responsible for the formation of the observed diffuse (bulk) X-ray fluorescence [1,3].

For simulation of the process of nucleation of electron and hadronic (p, α -particles + C, N, O - ions) currents was carried out in the framework of the Geant4 - DNA code [2]. Concurrently, the formation of X-ray and UV fluorescence was monitored. All necessary spectroscopic constants for the media in which the processes under consideration took place above described processes took place in a strong electric

field with a potential difference of $\Delta\varphi=(10^6-10^8)V$, which leads to the intensity $E=(10^3-10^5)V/m$. A comparison with the laboratory experiments in [1] has been made. On the basis of modeling of various types of lightning using spectra of lightning in the X-ray range are constructed and conclusions are drawn concerning the application of this method in the study of explosive processes on the surface of White Dwarfs (WD).

3. X-ray transport in thunderstorm clouds. Lightning generates X-ray and gamma radiation in a wide range of the spectrum. It is caused by braking of fast (in some cases relativistic) electrons. Appearing inside the current cylinder, the quanta cross its surface and are directed to the detector. Further quanta experience random multiple acts of Compton and Rayleigh scattering, or experience photo absorption. In this case, the radiation field is determined by the elemental composition of air (in the used codes it is macro command G4_Air) and the fraction of water vapor (G4_Water). If lightning is formed in volcanic clouds, it is necessary to specify the distribution of silicon and phosphorus along the propagation of quanta. In rain clouds, the inoculum of free ions is formed as a result of CR ionization losses. In volcanic ones as a result of mutual friction of the solid fraction.

Formation of radiation in lightning. The current discharge in lightning has a powerful transient, mile-microsecond pulse character. The electronic component of the current current at the specified values of $\Delta\varphi$ has velocities sufficient for the formation of braking radiation. This leads to the formation of a continuous spectrum of hard radiation. This spectrum is limited on the short wavelength side by soft γ - radiation. The target atoms for fast electrons are C-N-O elements, the maximum of the spectral distribution of the braking radiation of which is more likely to fall in the entire X-ray range.

The electron kinetic energy spectrum $W(\lambda)$ is essentially relativistic. The external electric field has a strength $E \cong 10^2 - 10^3 V/m$. The maximum current amplitude at the peak of discharge reaches $3 \cdot 10^4 A$. During discharge, $\Delta\varphi$ drops to zero. According to [5,6] the formation of the current pulse is determined by “fleeing” electrons. A δ -shaped peak appears in the spectrum $W(\lambda)$ at this moment. To determine the time evolution of $W(\lambda)$, it is necessary to take into account all channels of energy acquisition and loss by fast electrons. As an initial approximation, we choose the Maxwell velocity distribution. Then let us apply the corresponding potential difference $\Delta\varphi$ to the cylinder in which the lightning nucleates. Among the main channels of energy losses, we note the losses on Bremsstrahlung radiation with cross section σ_ω and the cross section of ionization of K-level C-N-O atoms - σ_Z .

$$\sigma_\omega = \frac{16\pi e^2}{3hc^2} \left(\frac{Ze^2}{mV_0} \right)^2 \ln^2 \left(\frac{2mV_0^2}{\gamma Ze^2 \omega_{mn}} \right) \quad (1)$$

$$\sigma_Z \cong \frac{10^{-24} cm^2}{I_Z E(E+2)} \left\{ 2 + (E+1)^2 \ln \sqrt{\frac{E(E+1)}{I_Z}} - \frac{I_Z}{E} \left[(E+2)^2 + 2(2E+1) \ln \frac{E}{E_Z} - 2 \right] \right\} \quad (2)$$

Here $I_Z = \frac{E_Z}{mc^2}$, $E = \frac{mV_0^2}{2mc^2}$, $E_O = 537 eV$, $E_N = 405 eV$. At a quantum energy of 10 keV, the characteristic cross section value is $\sigma_Z \cong 5 \cdot 10^{-20} m^2$, $\sigma_\omega/\sigma_Z \cong 10^{-3}$

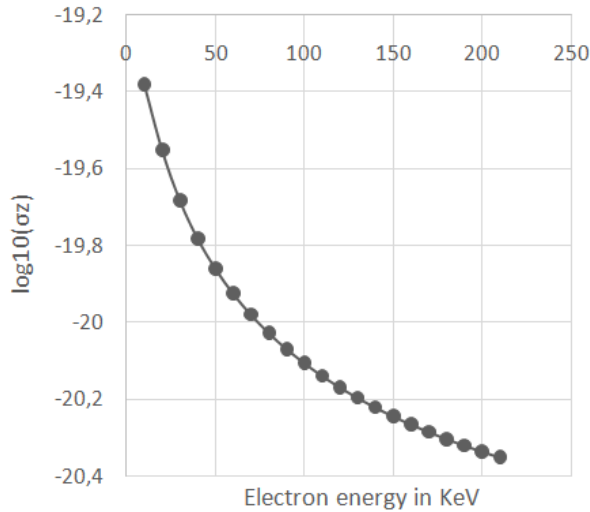


Fig.1. Impact ionization cross section σ_Z

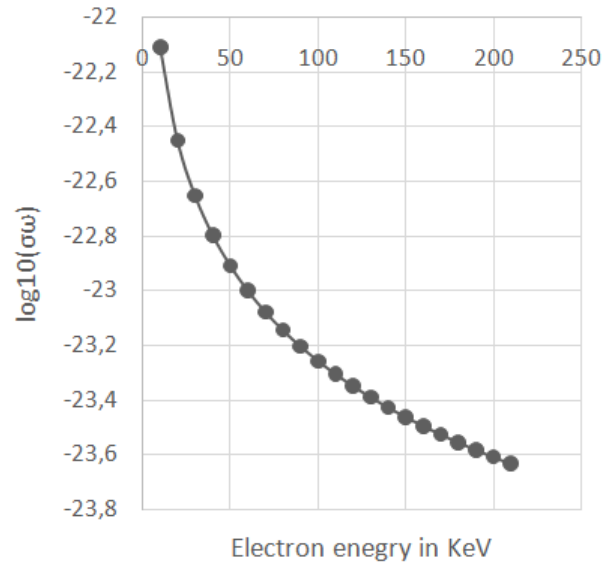


Fig.2. Bremsstrahlung cross section σ_ω

Fig.1 and Fig.2 show the cross sections σ_ω, σ_Z in logarithmic scale normalized to the electron scattering cross section σ_T .

Diffuse X-ray emission. The initial spectrum of hard radiation undergoes further evolution during the discharge process. For this purpose, the macro commands of Weber codes [2] are addressed to cross sections of characteristic processes of interaction of quanta with matter. The structure of the nonlinear behavior of cross sections of all energy loss channels leads to a shift of the maximum of the spectral distribution of their energy towards longer wavelengths.

Modeling of X-ray quantum beams shows that their spectrum is gradually filled with a diffuse X-ray component. A similar effect occurs in observations of the intrinsic diffuse radiation of planets caused by the Sun's radiation. The calculations of the spectrum of hard radiation coming from lightning suggest that its quanta at the initial moment of time cross the walls of the current cylinder. At this moment the mechanisms of coherent and incoherent scattering of hard radiation are switched on. Rayleigh scattering of sunlight on molecules is replaced by the scattering of hard radiation on atomic structures.

In this case the extinction cross section k is defined through the cross sections of Compton scattering $\sigma_c^\gamma(\varepsilon)$ and atomic photo effect $\sigma_{af}^\gamma(\varepsilon)$. Similarly to formulas (1) and (2) for the energy of quanta we substitute $\varepsilon = E_\gamma/m_e c^2$. E_γ is the energy of a hard radiation photon. $m_e c^2$ is the rest energy of the electron. Let us denote by $\sigma_T = 6.65 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2$ the cross section of elastic, Thomson scattering of photons on electrons. Then we have

$$k = \sigma_{af}^\gamma(\varepsilon) + \sigma_c^\gamma(\varepsilon), \quad (3)$$

In the framework of the adopted notations, we will write down:

$$\sigma_{af}^\gamma(\varepsilon) = \left(\frac{32}{\varepsilon}\right)^{3/2} \alpha^4 Z^5 \sigma_T, \quad (4)$$

$$\sigma_c^\gamma(\varepsilon) = 2\sigma_T \left[\frac{1+\varepsilon}{\varepsilon^2} \left(\frac{2(1+\varepsilon)}{1+2\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon} \ln(1+2\varepsilon) \right) - \frac{1}{2\varepsilon} \ln(1+2\varepsilon) - \frac{(1+3\varepsilon)}{(1+2\varepsilon)^2} \right] \quad (5)$$

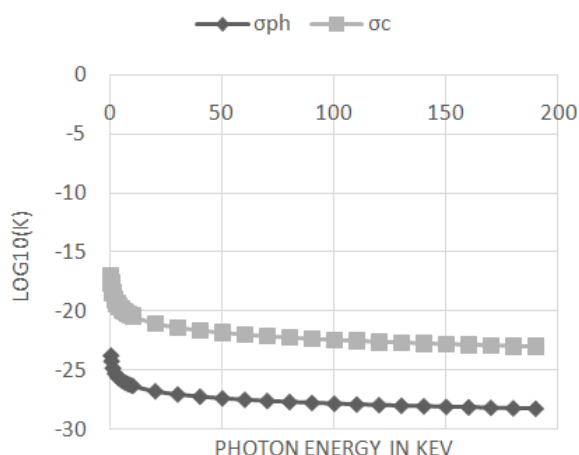


Fig.3 Diffuse photoelectric σ_{ph} and Compton scattering

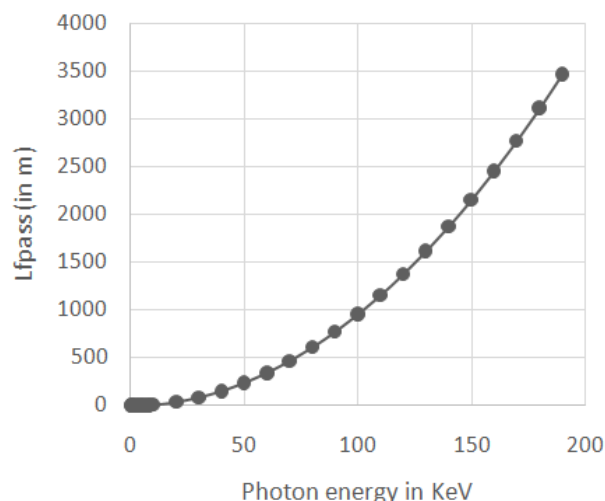


Fig.4.Free path lengths X-, γ -rays photon in pure G4_Air

For each individual quantum within the free path length all its characteristics and trajectory are tracked by the Monte Carlo method. Such quanta form secondary electrons, which in turn ionize the medium along their trajectory. The flux of quanta and particles formed in this way arrives at the detector crystal. The calculation results are presented in Fig. 3. and Fig. 4.

It follows from the results shown in Fig. 6 that in the conditions of thunderstorm clouds Compton scattering takes the highest values in the long-wave part of the spectrum. The short-wave part of the X-ray spectrum of lightning is practically undistorted up to energies of 50 KeV. If we consider the cloud as a fog with relative humidity, the free path length of X-ray quanta - f_{pass} between two acts of Coulomb scattering takes the values shown in Fig.5. During rain, it is necessary to take into account the percentage of drops in the thunderstorm cloud.

Let us take into account that the average concentration of water in raindrops is three orders of magnitude higher, then the obtained values of f_{pass} should be on average 10^3 times higher and, accordingly, f_{pass} is the same number of times smaller. It follows from Fig.3- Fig.5 that the main type of X-ray scattering is the incoherent Compton scattering given by the formula. Moreover, at each act of scattering it is necessary to recalculate the wavelength of the quantum after scattering - λ' . If before scattering we have a wavelength λ and a scattering angle θ , then the relation is satisfied:

$$\lambda' = \lambda + \frac{h}{mc^2} (1 - \cos\theta) = \lambda + 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ nm} \cdot (1 - \cos\theta). \quad (6)$$

At the wavelength interval from 0.12 to 0.06 nm, the peak of Compton scattering in water is noticeable and a rapid decrease in photo absorption begins. In this interval, the appearance of X-rays scattered mostly by oxygen and nitrogen is expected. The quantum beam attenuation coefficients due to photo absorption, Compton and Rayleigh scattering are presented in Fig. 6. In the resources we used [2,4], the scattering angles θ were set by the Monte Carlo method in the range from 0 to π radians. The results of averaging cross sections of beams containing 100 X-ray quanta each are pre-

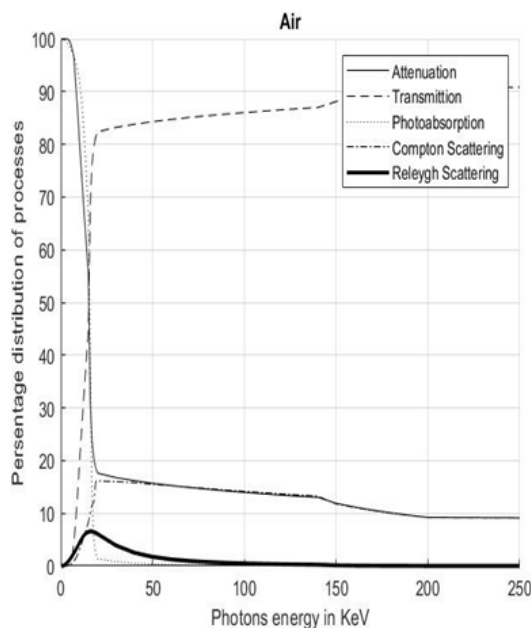


Fig.5 Radiation field after crossing 1 km crossing 1 cm of pure air

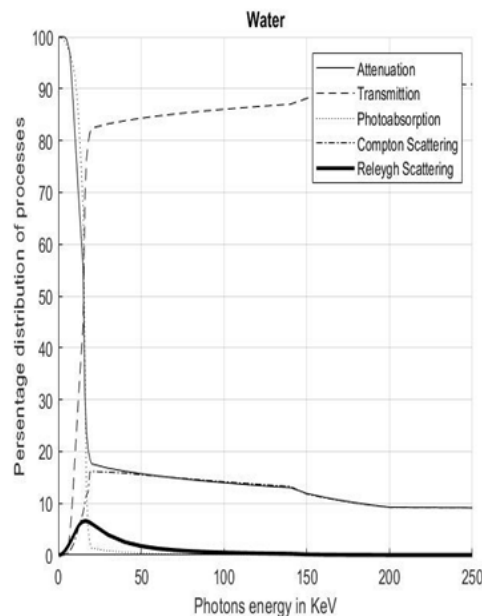


Fig.6 Radiation field spectra after of pure water

sented in Fig. 7. The calculations were performed for the thickness of the equivalent water layer of 1 cm. The presented results show general trends in the dependence of attenuation coefficients on the energy of quanta predicted by the formulas. However, for spectral analysis of the investigated objects the results of accurate “ab initio” The calculations in Fig. 6 are applicable. In the future, we will use them for quantitative analysis of X-ray spectra of lightning to determine the content of elements in lightning during lightning discharge [1].

4. Characteristic radiation. Quanta of soft X-ray radiation occupy wavelengths of (0.01 - 10) nm . In this interval all quanta from electron transitions to the free K-level of atoms, which are part of air and water droplets, occur. If the energies of the quanta are adjacent to the edge of the lines arising in the photo effect, strong resonance scattering is observed, and inside the absorption lines. Along with elastic scattering, X-ray quanta also experience incoherent scattering in the form of Compton scattering. The process of photo ionization of aerosol represented by water droplets of carbon, nitrogen and oxygen, which are part of air. scattered quanta is mainly determined by photo ionization of K-shells of atoms. Near these lines we have resonant scattering of diffuse radiation.

Next, for air under normal conditions and for a given concentration of raindrops, we estimate the number of such collision acts on the path of the X-ray quantum to the detector. We need to trace the shift of the X-ray spectrum in the region of the “transparency window” of water.

5. Detector construction. The design of detectors-spectrographs of hard radiations requires fulfillment of a number of requirements to their operation. In particular, for diagnostics of the described processes in thunderstorm and volcanic lightning re-

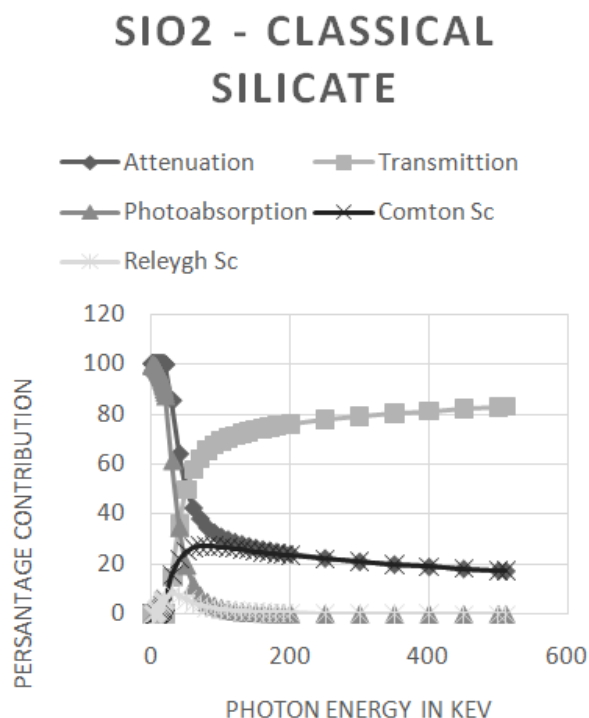


Fig.7. Ibid after crossing of 1cm classical silicate

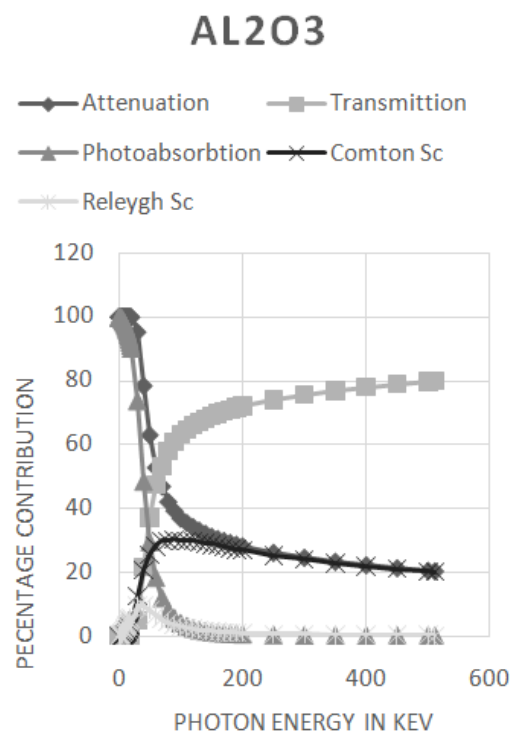


Fig.8. Ibid after crossing of 1cm Al_2O_3

quires the closest possible placement of equipment to the object of study. In high mountain conditions at altitudes higher than 1 km the distance from the Detector to the Emitter can reach 1 km on average. The thunderstorm cloud aerosol at such scales completely absorbs the long-wave part of X-ray radiation. Quanta with energies up to 100 KeV experience complete Compton scattering. I.e. in this range we have diffuse X-ray luminescence. The directional flux of gamma ray quanta is expectedly registered by the detector. The calculated shape of the lightning detector includes a thin quartz plate and a cube with an edge of 0.5 - 1 cm. This geometry allows for guaranteed registration of lightning radiation in the range of 0.01-1 MeV. Semiconductor crystals have been widely studied for this purpose $CsPbBr_3$ и $Lu(SiO)_5$. The obtained results on design and modeling of detectors are presented in Fig.9 and Fig.10. The number of quanta in the flux is assumed to be 50. The flux defocusing is carried out by incoherent Compton scattering. A part of quanta is reflected back (by 180°). Visualization of particle trajectories is described in [5]. To determine the efficiency of the crystal, the fraction of the flux energy spent on the actual ionization of the crystal substance was determined. A detailed study of these issues in [Doikov 2022] allows us to obtain the values of the current pulse amplitude (1-10 nA) and the time scale of its formation (1-100 μs)

6. Discussion. The transfer of hard radiation formed by lightning is accompanied by a noticeable change in its shape. The most informative results are obtained with high-speed X-ray and gamma-ray spectrographs at the flash peak. This means that the equipment we are developing should operate in the monitoring mode. This means that the electronic interface should only be triggered when a sufficiently powerful pulse is received that the signal-to-noise ratio is maximized. The convenience in carrying out

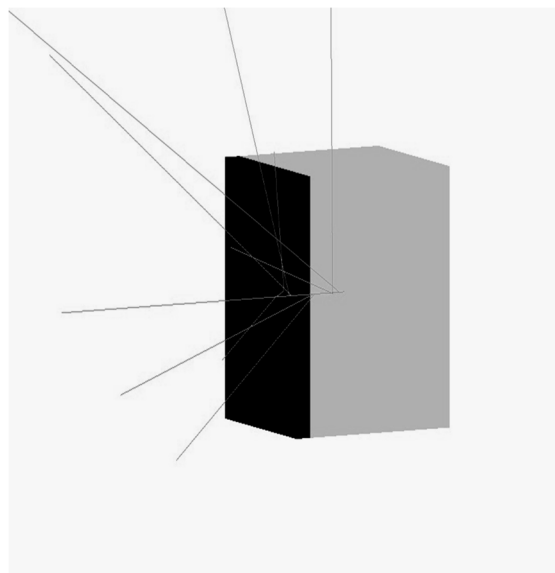


Fig 9. SiO₂ 0.1 mm and CsPbBr₃ 10 mm target length. E_γ = 511 KeV

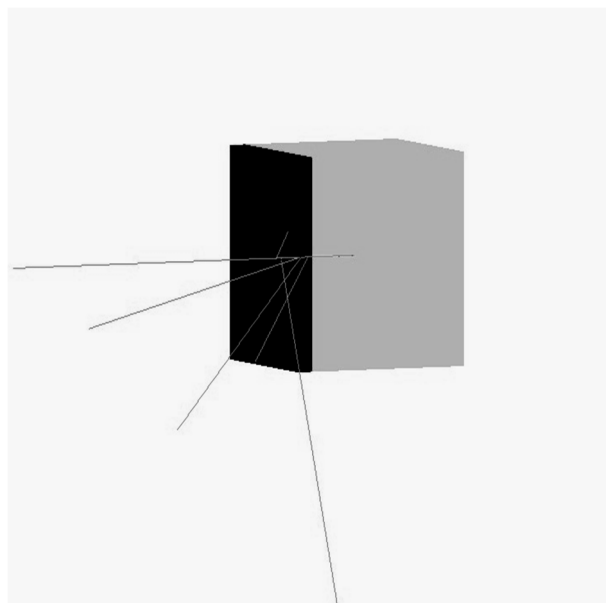


Fig 10. SiO₂ 0.1 mm and Lu(SiO)₃ 10 mm target length. E_γ = 100 KeV

mass in-situ measurements of lightning spectra and images from stationary high-altitude observatories significantly increases the chances of obtaining high-quality results.

Conclusion. In the present work we obtained original results necessary for diagnostics of hard radiations formed at fast thermonuclear processes. The energy resource of lightning in sounder stomps and volcano causes a whole chain of thermonuclear processes and their accompanying bursts of hard radiation. Presented in Figure 5. - Fig.8. predicted the presence of an intense component in the spectrum of scattered X-rays and the presence of strong self-absorption near the spectral windows of transparency. Multiple scattering of hard radiation quanta creates specific images of lightning and requires a separate approach to their visualization.

Acknowledgements. D.D., would like to thank Tsafon Medical Center for material support in writing this paper. M.D. and D.D. thank the Geant4 project [4] and Dr. G. Weber [2] for the opportunity to use the open-source code of their programs.

References:

1. Козырев А.В., Тарасенко В.Ф., Бакирт Е.Х., Шутько Ю.В. // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37. – Вып. 22.
2. Weber G. https://web-docs.gsi.de/~stoe_exp/web_programs/x_ray_absorption/index.php
3. Doikov, D. N., Doikov, M. D. // OAP. – 2023. – Vol. 36. – P. 51-58
4. Incerti S., Baldachino G., Bernal M., et al. Int. J. of Modeling, Simulation, and Scientific Computing . 2010, 01, 02, pp. 157-178. <https://doi.org/10.1142/S179396231000012>
5. Gurevich A, V., Zybin K.P. // Usp. Phys. Nauk. – 2001. – Vol. 171. – № 11. – P. 1177
6. Petrov N.I. Scientific Report. – 2021. – Vol. 11. – P. 19824, <https://doi.org/10.1038/s41598-021-99336-3>

Д.Н. Дойков, М.Д. Дойков

Спектри блискавок в деяких вікнах прозорості рентгенівського та γ -випромінювання

АНОТАЦІЯ

Процеси, пов'язані з утворенням блискавок та їх спектрів під час атмосферних та вулканічних явищ були розглянуті як засіб вивчення атмосферної плазми у рентгенівському та м'якому γ -діапазонах. Отримано, що інтервали часу, потужність процесів та їх енергетика дає можливість розробляти обладнання нового покоління. Спектри блискавок охоплюють рентгенівський та гамма-діапазон. Для їх реєстрації розроблено та запропоновано детектори жорсткого випромінювання. Отримано, що у фізичної системи Випромінювач (блискавка), Поглинач (середовище між блискавкою та детектором) та сам Детектор структура спектру на Детекторі залежить від відстані до джерела і хімічного складу середовища навколо гроз і вулканів. Тому у роботі проведено розрахунки та знайдено інтервали енергій квантів, у яких відгук Поглинача малий. Такі ділянки спектрів є вікнами прозорості і необхідні для проектування відповідних детекторів. У вікнах прозорості спостерігаються вихідні спектри грозових розрядів. Для проведення польових робіт та зменшення впливу атмосфери в процесі грози було знайдено відсотковий внесок екстинкції повітря та води в атмосферних грозах. Для вулканічних розрядів бралися силікати та частки Al_2O_3 . Отримані та описані параметри раніше спроектованого високошвидкісного електричного інтерфейсу, придатного для роботи умовах високої напруги, що подається на кристал-детектор $CsPbBr_3$ або $Lu(SiO)_5$. Підкреслено основні економічні та експлуатаційні переваги запропонованого спектроскопічного обладнання у польових умовах. Проведено моделювання роботи високошвидкісного спектрографа в умовах відкритого космосу за відсутності необхідності його експлуатації без глибокого охолодження. Розраховані та систематизовані вікна прозорості та структура радіаційного поля в рентгені та γ -діапазоні.

Ключові слова: детектори жорсткого випромінювання, блискавка, радіаційні втрати, рентгенівські вікна прозорості, дифузійне випромінювання.

ФІЗИКА АЕРОЗОЛІВ

УДК 628.16.081.3

Кіро С.А.¹, Єфіменко О.П.², Хома Р.Є.¹

¹Фізико-хімічний інститут захисту здоров'я людини і довкілля Одеського національного університету імені І.І. Мечникова. E-mail: eksvar@ukr.net

²Національний технічний університет «Дніпровська політехніка»

Адсорбційні характеристики активованих вуглецевих волокнистих матеріалів щодо циклогексану. Вплив відносної вологості газоповітряного середовища.

У динамічних умовах досліджено вплив відносної вологості (RH) газоповітряного середовища (ГПС) на адсорбцію циклогексану комерційно доступним в Україні нетканним активованим вуглецевим волокнистим матеріалом (АВВМ) «Карбапон В-Актив». Показано, що для кожного значення відносної вологості в діапазоні 16-84% криві проскоку циклогексану через нерухомий шар АВВМ в координатах (t_{np} , $\ln(c_0/c_{np}-1)$) апроксимуються прямими лініями - $t_{np} = A - B \cdot \ln(c_0/c_{np}-1)$, і рівняння Уїлера-Джонаса можна використовувати для аналізу кривих проскоку та визначення його залежних змінних: адсорбційної ємності АВВМ - $q_0(RH)$ та константи швидкості адсорбції пари C_6H_{12} - $k_v(RH)$. Показано, що присутність водяної пари у ГПС не впливає на адсорбційну ємність АВВМ приблизно до $RH = 35\%$, і тільки потім, q_0 поступово зменшується із збільшенням відносної вологості; константа швидкості адсорбції k_v суттєво зменшується із збільшенням RH. У діапазоні RH 30-85% одержані допоміжні емпіричні рівняння для залежних змінних рівняння Уїлера-Джонаса $q_0(RH)$ і $k_v(RH)$. Продемонстровано адаптацію рівняння Уїлера-Джонаса для прогнозування часу захисної дії в умовах реального використання, варіюючи його незалежні змінні: масу і геометричні розміри шару адсорбента, концентрацію пари C_6H_{12} та відносну вологість ГПС. Обговорено перспективність використання нетканого «Карбапон В-Актив» для захисту органів дихання, зокрема, для спорядження респіраторів з фільтруючою лицевою частиною.

Ключові слова: активовані вуглецеві волокнисті матеріали, циклогексан, динамічна сорбція, модель адсорбції Уїлера-Джонаса, криві проскоку, константа швидкості адсорбції, сорбційна ємність, час захисної дії.

Вступ. Забруднення навколишнього середовища антропогенними леткими органічними сполуками (ЛОС) набуло великих масштабів протягом останніх десятиліть [1]. Присутні в газових викидах промислових підприємств та транспорту, у будівництві і побуті, вони токсичні та шкідливі навіть за низьких концентрацій, особливо у внутрішньому середовищі приміщень [2, 3]. У зв'язку з цим актуальною постає проблема запобігання шкідливої дії ЛОС на здоров'я людини [1-3].

Гранульоване активоване вугілля (АВ) є найпоширенішим адсорбентом, який використовується для захисту органів дихання від забруднень газової фази, таких як ЛОС, через його ефективність та низьку вартість. Однак недоліком АВ через його гранульовану форму є необхідність утримання АВ у корпусі

протигазового або скомбінованого фільтра, що ускладнює конструкцію, збільшує вагу та об'ємність еластомірного респіратору з повітронепроникною лицевою частиною та створює дискомфорт користувачам [4]. Альтернативним адсорбентом ЛОС для спорядження респіраторів з фільтруючою лицевою частиною та незначним опором диханню є активований вуглецевий волокнистий матеріал (АВВМ). Отримують АВВМ шляхом високотемпературної карбонізації та активації полімерних волокнистих матеріалів, які виготовлені з волокон поліакрилонітрилу, пеку чи віскози діаметром від 10 до 20 мкм [5]. Неткані АВВМ мають низку переваг у порівнянні зі гранульованим АВ [5-10]: рівнодоступну для адсорбтива волокнисту структуру високої пористості; більшу питому поверхню; більшу частку внутрішньої поверхні, яку займають мікропори (мікропористість зосереджена на поверхні волокон, пори короткі та прямі); здатність зберігати фізичну форму волокнистого матеріала-попередника. Ці морфологічні характеристики АВВМ сприяють швидкій адсорбції у фільтруючих системах ЛОС, де час перебування адсорбтива в адсорбенті незначний, як це відбувається при проходженні забрудненого повітря через фільтруючу лицеву частину респіратору. До недоліків АВВМ слід віднести досить складний та енергоємний технологічний процес їх отримання та, як наслідок, високу вартість порівняно з АВ.

Більшість досліджень адсорбційної здатності АВВМ щодо ЛОС стосуються рівноважних умов. Головною метою цих досліджень було визначення ізотерм адсорбції ЛОС та впливу фізико-хімічних властивостей АВВМ на їх адсорбційні характеристики [6-9]. За результатами досліджень адсорбції ЛОС (бензол, бутанон, толуол і ксилен) комерційно доступними АВВМ в динамічних умовах [10-14]: отримано криві проскоку ЛОС за різних робочих умов, таких як концентрація, температура і швидкість потоку газу, маса (товщина шару) і щільність адсорбенту; встановлено залежність часу захисної дії від маси АВВМ та здійснено їх ранжування за динамічною адсорбційною здатністю. Однак певні умови досліджень, зокрема швидкість фільтрації та вологість газоповітряного середовища (ГПС), не відображають умови реального використання респіраторів з фільтруючою лицевою частиною. Присутність водяної пари у ГПС - це ще один фактор, який необхідно враховувати при визначенні ресурсу та придатності АВВМ для захисту органів дихання.

Напівемпірична модель Уїлера-Джонаса [15, 16] широко використовується для оцінювання ресурсу протигазового або скомбінованого фільтра, спорядженого гранульованим АВ або АВВМ, однак дає точні прогнози часу проскоку ЛОС з температурами кипіння більше 65°C тільки в сухих ГПС [17, 18].

Мета роботи – визначення впливу вологості ГПС на адсорбційні характеристики комерційно доступного в Україні АВВМ щодо циклогексану (репрезентативного представника ЛОС з температурою кипіння більше 65°C [19]), та адаптація рівняння Уїлера-Джонаса для урахування впливу вологості ГПС.

Методика експерименту та опрацювання експериментальних даних. Принципову схему експериментальної установки наведено на рис.1. В якості АВВМ нами було обрано нетканий активований вуглецевий волокнистий мате-

ріал «Карбапон В-Актив» (ТУ ВУ 400031289.104-2013) товщиною $2 \cdot 10^{-3}$ м та поверхневою щільністю 170 г/м^2 , виготовлений на основі активованого віскозного волокна. З АВВМ виготовляли диски і висушували їх до постійної маси при 110°C . В адаптер випробувальної камери герметично встановлювали три диски, при цьому товщина фільтруючого шару АВВМ становила $H = 6 \cdot 10^{-3}$ м, площа фільтруючої поверхні - $S = 41.3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, об'ємна щільність АВВМ - $\rho = 8.4 \cdot 10^4 \text{ г/м}^3$. У процесі випробувань швидкість фільтрації ГПС становила $U = 2.4 \text{ м/хв}$ (витрата ГПС $Q = 10 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{хв}$) і є типовою для респіраторів з фільтруючою лицевою частиною при помірних фізичних навантаженнях користувача (середня площа фільтруючої поверхні таких респіраторів – 0.028 м^2 , об'ємна витрата дихання – $67 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{хв}$).

Температуру та відносну вологість ГПС (RH) регулювали співвідношенням сухого та вологого повітря, що надходили у змішувач 9, і контролювали за допомогою термометра-гігрометра ТА218С з виносними датчиками. Абсолютна похибка вимірювань RH не перевищувала $\pm 5\%$. Для забезпечення відповідності вологонасиченості шару АВВМ умовам експерименту (за температурою та відотною вологістю ГПС) перед кожним вимірюванням проводили кондиціону-

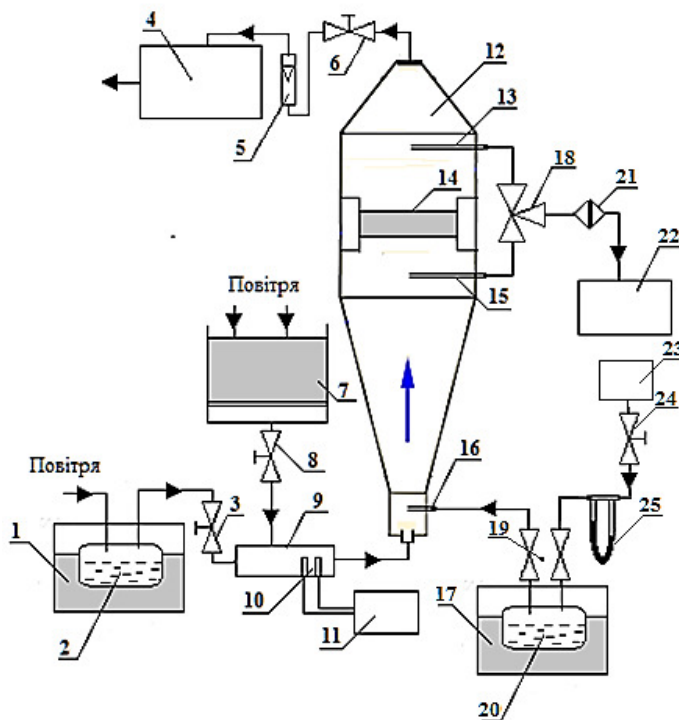


Рис. 1. Принципова схема експериментальної установки: 1, 17 – водяні термостати; 2 – зволожувач повітря; 3, 6, 8, 21, 24 – регулюючі вентилі; 4 – аспіратор; 5 – ротаметр; 7 – осушувач повітря із силікагелем; 9 – змішувач сухого та вологого повітря; 10 – датчики вологості та температури; 11 – термометр-гігрометр ТА218С; 12 – випробувальна камера; 13, 15 – пробовідбірні трубки; 14 – адаптер шару АВВМ; 16 – трубка подачі C_6H_{12} у змішувач; 18 – кран 3-ходовий; 19 – перемикальні крани; 20 – випарник (гусьок) C_6H_{12} ; 21 – протиаерозольний фільтр; 22 – газоаналізатор Коліон-1В/ C_6H_{12} ; 23 – міні-компресор; 25 – реометр.

вання фільтруючого шару протягом 1 години при витраті ГПС $10 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{хв}$ (температура $23 \pm 1^\circ\text{C}$ і RH у діапазоні 16 – 84 %).

Визначення кривих проскоку пари циклогексану через нерухомий шар АВВМ проводили при вхідній концентрації пари C_6H_{12} у ГПС $c_0 = 2250 \pm 200 \text{ мг/м}^3$ (приблизно 28 ГДК у повітрі робочої зони і 1610 ГДК у атмосферному повітрі населених місць). Вхідну концентрацію c_0 визначали гравіметричним методом, а її сталість контролювали витратою повітря-носія $0.12 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{хв}$ (реометр 25) і температурою (23°C) випарника 20. Для вимірювання вихідної концентрації пари C_6H_{12} у ГПС c_{np} використовували калібрований по циклогексану газоаналізатор безперервної дії "Коліон-1В/ C_6H_{12} " з фотоіонізаційним детектором [20]. Відносна похибка вимірювання у діапазоні концентрацій 0 – 2000 мг/м^3 не перевищувала $\pm 15\%$. Для подачі C_6H_{12} та відбору проб ГПС з об'ємною швидкістю $0.36 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{хв}$ використовували тефлонові сполучні трубки (PTFE 4/2) та скляні пробовідбірники. Час встановлення показань газоаналізатора на рівні 90% від значення вимірюваної концентрації не перевищував 1 хв, тому вимірювання залежності концентрації проскоку c_{np} від часу t_{np} (проміжок часу протягом якого концентрація циклогексану у ГПС на виході з шару стане рівною c_{np} при її концентрації перед шаром c_0) проводили з частотою 1 хв^{-1} .

Типові криві проскоку пари циклогексану через шар АВВМ при різних значеннях відносної вологості ГПС представлені на рис. 2А.

Для опрацювання експериментальних даних було застосовано рівняння Уїлера-Джонаса для часу проскоку t_{np} [16, 21, 22]:

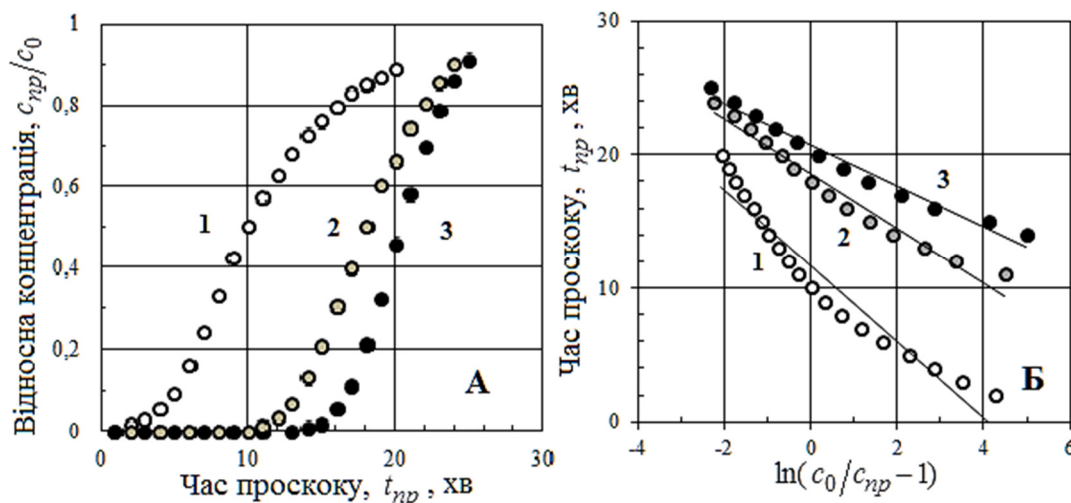


Рис. 2. Криві проскоку C_6H_{12} через шар АВВМ для різних значень відносної вологості ГПС в координатах: А- (c_{np}/c_0 , t_{np}); Б - (t_{np} , $\ln(c_0/c_{np} - 1)$). 1 - $RH = 84\%$; 2 - $RH = 41\%$; 3 - $RH = 16\%$.

$$t_{np} = \frac{M \cdot q_0}{Q \cdot c_0} - \frac{\rho \cdot q_0}{k_v \cdot c_0} \ln \left(\frac{c_0}{c_{np}} - 1 \right), \quad (1)$$

де t_{np} – час проскоку (хв); $M = \rho \cdot S \cdot H$ – маса шару АВВМ (г), $Q = U \cdot S$ – об'ємна швидкість фільтрації ГПС ($\text{м}^3/\text{хв}$); c_0 – вхідна концентрація C_6H_{12} у ГПС ($\text{мг}/\text{м}^3$); q_0 – сорбційна ємність одиниці маси шару, рівноважна концентрації c_0 ($\text{мг}/\text{г}$); ρ – об'ємна щільність шару АВВМ ($\text{г}/\text{м}^3$); k_v – константа швидкості адсорбції (хв^{-1}); c_{np} – концентрація C_6H_{12} у ГПС на виході з шару при проскоку ($\text{мг}/\text{м}^3$); H – товщина шару АВВМ (м); S – площа фільтруючої поверхні (м^2); U – швидкість фільтрації ГПС ($\text{м}/\text{хв}$).

Відповідно до рівняння (1), залежними змінними, на які може впливати вологість ГПС, є адсорбційна ємність - q_0 та константа швидкості адсорбції - k_v . Незалежні змінні рівняння: маса і геометричні розміри шару АВВМ, швидкість фільтрації, концентрація пари C_6H_{12} та відносна вологість ГПС є вхідними даними, що характеризують умови експерименту.

Правомірність застосування моделі Уїлера-Джонаса для оцінювання впливу вологості на адсорбційні характеристики АВВМ щодо ЛОС з температурами кипіння більше 65°C впливає із даних, представлених на рис. 2Б. Як видно, криві проскоку C_6H_{12} через нерухомий шар АВВМ в координатах $(t_{np}, \ln(c_0/c_{np}-1))$ при всіх значеннях відносної вологості апроксимуються прямими лініями - $t_{np} = A - B \cdot \ln(c_0/c_{np}-1)$ і, отже, рівняння (1) може бути використано для визначення q_0 і k_v та їх залежності від відносної вологості ГПС:

$$q_0 = A \cdot \frac{c_0 \cdot Q}{M}, \quad k_v = \frac{A}{B} \cdot \frac{\rho \cdot Q}{M}. \quad (2)$$

Зазначимо також, що достовірність лінійних апроксимацій кривих проскоку поступово зменшується (форма кривих прориву асиметрично спотворюється) зі збільшенням RH (рис. 2Б).

Результати експерименту та їх обговорення. Для умов експерименту результати розрахунку параметрів A та B лінійних апроксимацій кривих проскоку в координатах $(t_{np}, \ln(c_0/c_{np}-1))$ методом найменших квадратів, а також розраховані за рівняннями (2) значення q_0 і k_v , наведено у табл. 1. Як видно, присутність водяної пари у ГПС не впливає на адсорбційну ємність АВВМ приблизно до $RH \approx 35\%$, і тільки потім, q_0 поступово зменшується із збільшенням відносної вологості (адсорбована водяна пара зменшує доступний для ЛОС адсорбційний об'єм). Слід також враховувати конкуренцію між органічною та водяною парою, тобто здатність органічної пари відновлювати свій адсорбційний простір [7, 17, 23].

Таблиця 1. Величини параметрів апроксимуючих прямих та розраховані значення параметрів q_0 і k_v адсорбційного процесу.

$RH, \%$	$A, \text{хв.}$	R^2	$B, \text{хв}$	$q_0, \text{мг/г}$	$k_v, \text{хв}^{-1}$
16	20.72	0.98	1.52	225	5500
30	20.81	0.96	1.59	225	5300
35	20.42	0.96	1.83	220	4500
41	18.57	0.95	2.04	200	3700
55	15.41	0.94	2.51	170	2500
64	14.73	0.93	2.73	160	2200
84	11.64	0.91	2.84	125	1600

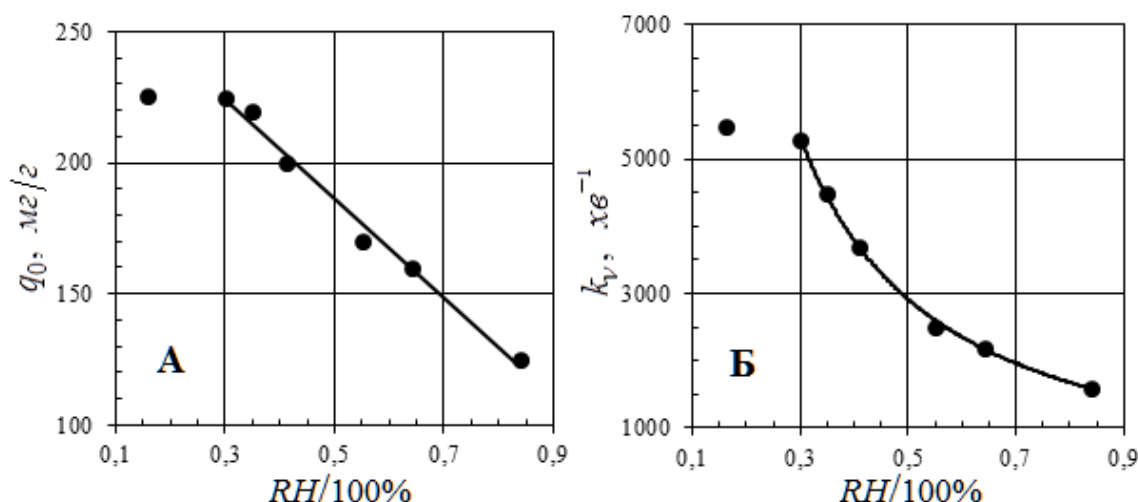


Рис. 3. Залежність адсорбційних характеристик АВВМ q_0 і k_v від відносної вологості ГПС: точки - обробка результатів експерименту за рівняннями (2); суцільна лінія (А)- лінійна апроксимація у діапазоні RH 30 – 84% (рівняння (3)); крива лінія (Б) - апроксимація степеневою функцією (рівняння (4)).

Що стосується константи швидкості адсорбції пари C_6H_{12} , то k_v суттєво зменшується із збільшенням відносної вологості ГПС - адсорбована у мікро-і мезопорах АВВМ водяна пара перешкоджає адсорбції та сповільняє швидкість масопереносу. У діапазоні відносної вологості ГПС 30–85% залежність $q_0(RH)$ з коефіцієнтом детермінації $R^2 \geq 0.98$ апроксимується прямою лінією (рис.3А), а $k_v(RH)$ з $R^2 \geq 0.99$ апроксимується степеневою функцією (рис.3Б):

$$q_0(RH) = 280 - 190 \cdot (RH/100\%), \text{мг/г}, (RH \text{ виражено у } \%). \quad (3)$$

$$k_v(RH) = 1290 \cdot (RH/100\%)^{-1.18}, \text{хв}^{-1}, (RH \text{ виражено у } \%). \quad (4)$$

Привизначенні ресурсу та придатності АВВМ «Карбапон В-Актив» для спорядження протигазових фільтрів респіраторів з фільтруючою лицевою частиною скористаємось рівнянням Уїлера-Джонаса (1) та емпіричними залежностями $q_0(RH)$ (3) і $k_v(RH)$ (4). Ресурс протигазових або скомбінованих фільтрів еластомірних респіраторів з повітронепроникною лицевою частиною або протигазів 1 класу захисту від циклогексану (А1) зазвичай визначають за мінімаль-

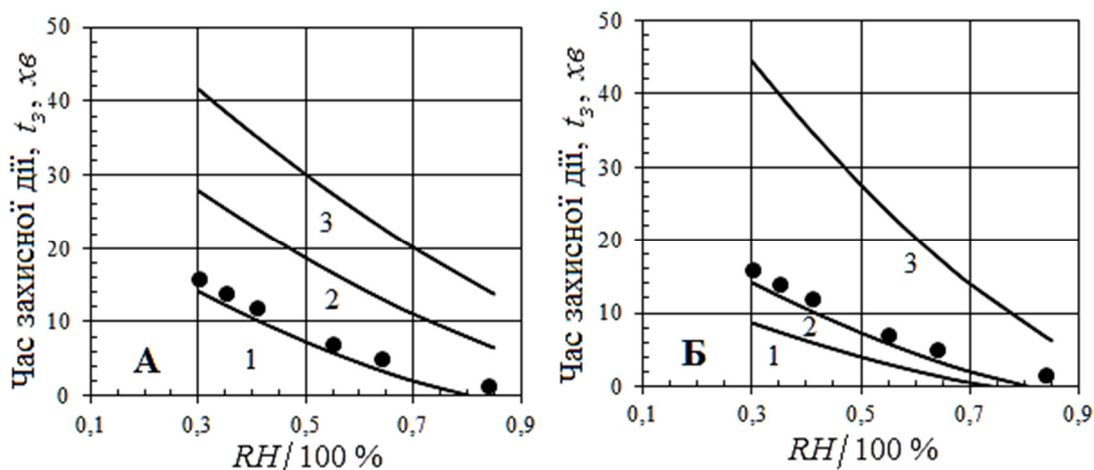


Рис. 4. Залежність часу захисної дії від відносної вологості ГПС $t_3(RH)$.

Експеримент: $H = 6$ мм, $c_0 = 2250$ мг/м³. Розрахунок (А) $c_0 = 2250$ мг/м³:

1- $H = 6$ мм, 2- $H = 10$ мм, 3- $H = 14$ мм. Розрахунок (Б) $H = 6$ мм:

1- $c_0 = 3500$ мг/м³, 2- $c_0 = 2250$ мг/м³, 3- $c_0 = 800$ мг/м³.

ним часом захисної дії t_3 (проміжок часу, протягом якого концентрація пари C_6H_{12} у ГПС на виході з фільтра стане рівною $c_{np} = 35$ мг/м³). Згідно [16], t_3 нормується при вхідній концентрації циклогексану $c_0 = 3500$ мг/м³ і складає $t_3 = 70$ хв. Розрахункові та експериментальні залежності $t_3(RH)$ при різних значеннях H і c_0 показані на рис.4.

Результати вимірювань показують, що t_3 суттєво зменшується зі зростанням відносної вологості ГПС. Добре узгодження, розрахованих та вимірних значень часу захисної дії АВВМ «Карбапон В-Актив» для RH у діапазоні 30–85%, вказує на адекватність застосування рівняння Уїлера-Джонаса (1) та емпіричних залежностей $q_0(RH)$ (3) і $k_v(RH)$ (4) для прогнозування ресурсу та придатності АВВМ для захисту органів дихання.

Що стосується практичного застосування даного типу АВВМ, то малоімовірно, що використання нетканого АВВМ з об'ємною щільністю $\rho = 8.4 \cdot 10^4$ г/м³ у респіраторі з фільтруючою лицевою частиною може забезпечити масу адсорбенту, достатню для захисту органів дихання від ЛОС на нормованому у ДСТУ EN 14387 рівні [16]. Справді, для середньої площі фільтруючої поверхні таких респіраторів - 0.028 м² і товщині шару АВВМ - $H = 0.01$ м вона складає приблизно 23 г. Для порівняння, маса АВ у протигазових або скомбінованих фільтрів еластомірних респіраторів з повітронепроникною лицевою частиною або протигазів перевищує 100 г. Тим не менш (див. рис. 4), використання легкого адсорбента «Карбапон В-Актив», як додаткового поглинального шару протиаерозольних респіраторів, забезпечить захист від впливу ЛОС з низькою концентрацією («неприємного запаху») у громадських місцях, транспорті, робочому місці чи вдома, а також короточасний захист при більш високих концентраціях у надзвичайних ситуаціях.

Висновки. Аналіз кривих проскоку відповідно до моделі Уїлера-Джонаса показав, що адсорбційна ємність АВВМ і константа швидкості адсорбції пари C_6H_{12} зменшуються через присутність водяної пари у ГПС. У діапазоні RH 30 – 85 % одержані допоміжні емпіричні рівняння для залежних змінних рівняння Уїлера-Джонаса $q_0(RH)$ і $k_v(RH)$. Продемонстровано адаптацію рівняння Уїлера-Джонаса для прогнозування часу захисної дії в умовах реального використання, змінюючи його незалежні змінні: масу і геометричні розміри шару адсорбента, концентрацію пари C_6H_{12} та відносну вологість ГПС.

Література:

1. Mangotra A., Singh S.K. Volatile organic compounds: A threat to the environment and health hazards to living organisms - A review. // Journal of Biotechnology. – 2024. – Vol. 382. – P. 51-69. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2023.12.013
2. Посудін Ю.І. Вплив летких органічних сполук у повітрі приміщень на здоров'я людини. // Довкілля та здоров'я. – 2011. - №4. – С. 31-36.
3. Tsai W.T. An overview of health hazards of volatile organic compounds regulated as indoor air pollutants.// Reviews on Environmental Health. – 2019. – Vol. 34, N 1. – P. 81-89. DOI: 10.1515/reveh-2018-0046
4. Salazar M.K., Connon C., Takaro T.K., Beaudet N., Barnhart S. An evaluation of factors affecting hazardous waste workers' use of respiratory protective equipment. // Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. – 2001. – Vol. 62. – P. 236–245. DOI: [10.1080/15298660108984627](https://doi.org/10.1080/15298660108984627)
5. Hassan M.F., Sabri M.A., Fazal H., Hafeez A., Shahzad N., Hussain M. Recent trends in Activated Carbon Fibers production from various precursors and applications—A comparative review //Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. - 2020. – Vol. 145. – P.104715. DOI: 10.1016/j.jaap.2019.104715
6. Balanay J.A.G, Lungu C.T. Morphologic and surface characterization of different types of activated carbon fibres // Adsorpt Sci Technol. – 2012, - Vol. 30, N 4. – P.355-368. DOI:[10.1260/0263-6174.30.4.355](https://doi.org/10.1260/0263-6174.30.4.355)
7. Zhang X., Gao B., Creamer A.E., Cao C., Li Y. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review // Journal of Hazardous Materials. - 2017. –Vol. 338. – P.102-123. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.05.013
8. Baur G.B., Yuranov I., Renken A., Kiwi-Minsker L. Activated carbon fibers for efficient VOC removal from diluted streams: The role of surface morphology // Adsorption. – 2015. – Vol. 21 P. 479–488. DOI: 10.1007/s10450-015-9685-5
9. Tsai J.H., Chiang H.M., Huang G.Y. Chiang H.L. Adsorption characteristics of acetone, chloroform and acetonitrile on sludge-derived adsorbent, commercial granular activated carbon and activated carbon fibers. // J Hazard Mater. – 2008. – Vol. 154, N 1-3. – P.1183-1191. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.065
10. Balanay J.A., Bartolucci A.A., Lungu C.T. Adsorption characteristics of activated carbon fibers (ACFs) for toluene: application in respiratory protection // Occup. Environ. Hyg. – 2014. – Vol. 11, № 3. – P. 133-143. DOI: 10.1080/15459624.2013.816433
11. Huang Z-H., Kang F, Liang K-M., Hao J. Breakthrough of methylethylketone and benzene vapors in activated carbon fiber beds. // J Haz Mater. – 2003. – Vol. 98, N 1-3. – P. 107–115. DOI: 10.1016/S0304-3894(02)00284-4

12. *Das D., Gaur V., Verma N.* Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber // *Carbon*. – 2004. – Vol. 42, N 14. – P. 2949-2962. DOI: [10.1016/s0304-3894\(02\)00284-4](https://doi.org/10.1016/s0304-3894(02)00284-4)
13. *Balanay J.A., Floyd E.L., Lungu C.T.* Breakthrough curves for toluene adsorption on different types of activated carbon fibers: application in respiratory protection // *Ann. Occup. Hyg.* – 2015. – Vol. 59, № 4. – P. 481–490. DOI: 10.1093/annhyg/meu105
14. *Summers M., Oh J., Lungu C.T.* Determination of activated carbon fiber adsorption capacity for several common organic vapors: applications for respiratory protection. // *Journal of the Air & Waste Management Association*. – 2022. – Vol. 72, N 6. – P. 570-580. DOI: 10.1080/10962247.2021.1985013
15. *Jonas L.A., Rehrmann J.A.* Predictive equations in gas adsorption kinetics. // *Carbon*. – 1973. – Vol. 11, N 1. – P. 59-64. DOI: 10.1016/0008-6223(73)90008-0
16. *Wheeler A., Robell A.J.* Performance of fixed-bed catalytic reactors with poison in the feed. // *J. Catal.* – 1969. – Vol. 13, N 3. – P. 299–305. DOI: 10.1016/0021-9517(69)90404-7
17. *Lodewyckx P., Vansant E.F.* Influence of humidity on adsorption capacity from the Wheeler-Jonas model for prediction of breakthrough times of water immiscible organic vapors on activated carbon beds. // *American Industrial Hygiene Association Journal*. – 1999. – Vol. 60, N 5. – P. 612-617. DOI: [10.1080/00028899908984480](https://doi.org/10.1080/00028899908984480)
18. *Lodewyckx P., Wood G.O., Ryu S.K.* The Wheeler-Jonas equation: a versatile tool for the prediction of carbon bed breakthrough times. // *Carbon*. – 2004. – Vol. 42, N 7. – P. 1351–1355. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.016>
19. ДСТУ EN 14387:2008 Фільтри протигазові і фільтри скомбіновані. Вимоги, випробування, маркування. Київ: Держспоживстандарт України. 2008. – 14 с.
20. Газоаналізатор “Колион-1В/С₆Н₁₂”, зав. № 5877, паспорт ЯРКГ 2840 003-01ПС, 2018.
21. *Grévillet G., Marsteau S., Vallières C.* A Comparison of the Wheeler-Jonas Model and the Linear Driving Force at Constant-Pattern Model for the Prediction of the Service Time of Activated Carbon Cartridges. // *J. Occup. Env. Hygiene*. – 2011. – Vol. 8, N 5. – P. 279-288. <http://dx.doi.org/10.1080/15459624.2011.567131>
22. *Кіро С.А., Абрамова Н.М., Грідяєв В.В., Хома Р.Є.* Імпрегнований волокнистий хемосорбент аміаку на основі лимонної кислоти. Прогнозування захисних характеристик. // *Фізика аеродисперсних систем*. – 2023. – № 61. – С.202-211. DOI: 10.18524/0367-1631.2023.61.292234
23. *Gong R., Keener T.C.* A qualitative analysis of the effects of water vapor on multicomponent vapor-phase carbon adsorption. // *Journal of the Air & Waste Management Association*. – 1993. – Vol. 43, № 6. – P. 864-872. DOI: [10.1080/1073161X.1993.10467169](https://doi.org/10.1080/1073161X.1993.10467169)

Kiro S.A., Yefimenko O.P., Khoma R.E.

**Adsorption characteristics of cyclohexane on activated carbon fiber material.
Influence of the gas-air environment relative humidity**

SUMMARY

The influence of the gas-air environment (GAE) relative humidity (RH) on adsorption of cyclohexane by commercially available in Ukraine non-woven activated carbon fiber material (ACFM) "Carbapon B-Active" was investigated under dynamic conditions. It is shown that for each relative humidity value in the range of 16-84% the curves of cyclohexane breakthrough through a fixed layer of ACFM in the coordinates (t_{np} , $\ln(c_0/c_{np}-1)$) are approximated by straight lines - $t_{np} = A - B \cdot \ln(c_0/c_{np}-1)$, and the Wheeler-Jonas equation can be used to analyze the breakthrough curves and determine its dependent variables: ACFM adsorption capacity - $q_0(RH)$ and the C_6H_{12} vapor adsorption rate constant - $k_v(RH)$. It is shown that the presence of water vapor in the GAE does not affect ACFM adsorption capacity up to approximately $RH = 35\%$, and only then q_0 gradually decreases with increasing relative humidity; adsorption rate constant k_v significantly decreases with increasing RH. In the range of RH 30 - 85% auxiliary empirical equations for the dependent variables of the Wheeler-Jonas equation $q_0(RH)$ and $k_v(RH)$ are obtained. The adaptation of the Wheeler-Jonas equation for predicting the breakthrough times under real-life conditions is demonstrated by varying its independent variables: mass and adsorbent layer geometric dimensions, C_6H_{12} vapor concentration and GAE relative humidity. The prospects of using a layer of non-woven "Carbapon B-Active" for respiratory protection, in particular, for filtering facepiece respirators, are discussed.

Key words: *activated carbon fiber materials, volatile organic compounds, cyclohexane, gas filters and combined filters, dynamic sorption, Wheeler-Jonas adsorption model, breakthrough curves, adsorption rate constant, sorption capacity, breakthrough time.*

УДК 539.16

Герасимов О.І., Курятников В.В.

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

E-mail: kuryatnikov1@ukr.net

Моделювання динаміки радіоактивних домішок в умовах річкових стоків в районі морського узбережжя

В результаті збільшення сфери використання радіоактивних речовин у антропогенній діяльності – атомної енергетичної промисловості та ін. зростає забруднення ними навколишнього середовища і як наслідок, відбувається забруднення води. Перенос радіонуклідів водними потоками є одним з основних факторів поширення радіоактивного забруднення у навколишньому середовищі. Вивчення міграції радіонуклідних забруднень в морських районах ускладнюють морські течії, що мають гравітаційне походження і пов'язані із кліматичними та сезонними змінами. Тому питання, що розглядаються у статті, є актуальними.

Мета роботи виділити механізми фізичних процесів, що обумовлюють міграцію радіонуклідних забруднень внаслідок річкових стоків в районі морського узбережжя північно-західної частини Чорного моря.

Радіаційні забруднення можуть бути розчиненими у воді, а можуть бути пов'язані з наявністю в ній дисперсної фази речовин, у тому числі і радіоактивних. Механізми розповсюдження радіаційних забруднень можуть відрізнятися в залежності від агрегатного стану забруднення. Розглянуті механізми фізичних процесів, що супроводжують міграцію радіонуклідів у водному середовищі. Це процеси гравітаційного осадження дисперсних частинок або спливання їх в результаті дії сили Архімеда, вплив дії сили Коріоліса, а також процеси броунівської дифузії дисперсних частинок, які здатні викликати їх коагуляцію. Запропонована адвективна модель перенесення радіонуклідів у водному середовищі. Апробація моделі при обробці даних вимірів радіоактивності води дніпровського басейна і Чорного моря показує, що ця модель добре описує зменшення концентрацій радіонуклідів, що надходять із забруднених територій і, поширюючись у Дніпровському басейні річок та водосховищ, потрапляють у північно західну частину Чорного моря. При цьому значення коефіцієнта дифузії для водних розчинів у воді становлять $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, а для броунівської дифузії - $10^{-10} \div 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ і менше. Це свідчить про суттєву роль дифузійного розбавлення в процесі водної міграції і потребує врахування його при моделюванні водної міграції радіонуклідів, а також підтверджує, що швидкість дифузії дисперсних частинок у воді на 1-2 порядки менше, ніж у розчинів.

Розглянута конвективно-дифузійна модель міграції радіонуклідів у воді. Усі отримані результати розрахунків за цією моделлю вказують на те, що наявність конвекції сприяє збільшенню масштабів розподілу домішок (іншими словами, сприяє більш широкомасштабному поширенню домішок). За допомогою отриманих точних розв'язків показана еволюція розподілу концентрації радіонуклідів за наявності конвективного потоку. Видно, що на відміну від випадку дифузії максимум розподілу зміщується у напрямку конвективного потоку. Фактор автомодельності вказує на залежність концентрації (або іншої величини) від просторового та часового розподілу швидкості конвекції, просторової координати і часу. Розглянутий підхід може бути використаний для аналізу і моделювання процесів переносу та дифузії у фізичних системах з рухомих середовищем. Застосовуючи фактор автомодельності до відповідного рівняння, можна отримати аналітичні розв'язки, які відображатимуть перенос і розподіл домішок або

інших фізичних величин в системі за умови великих конвекційних рухів і дифузійних процесів.

Висновки роботи та практичне значення роботи полягають в розробці алгоритмів моделі водної міграції радіонуклідів, придатної для прогнозування критичних режимів фізичних процесів, яка може служити інструментом для підготовки відповіді на екологічні аварії, пов'язані з радіоактивними забрудненнями.

Ключові слова: міграція радіонуклідів, дисперсна фаза, конвективна дифузія.

Вступ. Моделювання динаміки радіоактивних домішок в умовах річкових стоків у морській акваторії є надзвичайно актуальною та важливою задачею.

Актуальність проблеми полягає в її глобальних наслідках впливу на екологічну безпеку. Радіоактивні забруднення переносяться на великі відстані завдяки водним течіям та атмосферним процесам, що створює загрозу для всієї нашої країни і сусідніх країн. Радіація здатна призвести до зрушень у біологічних ланцюгах, вплинути на екологічну рівновагу. Радіоактивні забруднення впливають на здоров'я людини через контакт з радіоактивними водами та споживання забруднених морських продуктів. Цей вплив має довгострокові наслідки та може спричиняти екологічну шкоду.

Враховуючи ці обставини, стає зрозумілим, що моделювання поширення радіоактивних забруднень у морських водах, розрахунки і прогнозування ризиків на основі моделювання є необхідним завданням наукової спільноти та організацій, які займаються радіаційною безпекою та екологією.

Мета роботи полягає у впровадженні в практику оцінки радіаційних ризиків питань моделювання поширення радіонуклідних забруднень у прибережних морських водах, розрахунків міграції радіонуклідів водними потоками, зокрема у річках, морських течіях з врахуванням процесів конвективної дифузії, гравітаційного осадження радіоактивних дисперсних частинок та процесів радіоактивного розпаду. Це має покращити наше розуміння механізмів поширення радіоактивних речовин у морських водах та надати інструмент для управління ризиками, пов'язаними з радіоактивним забрудненням.

Результати дослідження мають теоретичне значення, оскільки розробка алгоритму для моделювання поширення радіонуклідних забруднень у прибережних морських водах допомагає розширити знання про механізми міграції радіоактивних речовин у морських водах, розширити сферу використання методів фізичного моделювання дисперсних систем, сприяє покращенню наукового розуміння впливу радіоактивних забруднень на морські екосистеми та здоров'я людей.

Практичне значення досліджень полягає в розробці моделей конвективної дифузії та в прогнозуванні на основі їх критичних режимів фізичних процесів, що може бути інструментом для підготовки відповіді на екологічні аварії, пов'язані з радіоактивними забрудненнями.

1. Огляд реальних спостережень конвективно-дифузійних процесів за темою досліджень. Радіаційне забруднення води. Забруднюючі домішки. Перенос радіонуклідів водними потоками є одним з основних факторів поширення радіоактивного забруднення у навколишньому середовищі. Радіоактивні

речовини, осідаючи з атмосфери на поверхню землі, поширюються водними потоками та забруднюють місцевість і все, що знаходяться на ній. До атмосфери на території України техногенні радіоактивні елементи (насамперед, це реакторні та вибухові цезій-137 і стронцій-90) надходять завдяки вторинному вітровому підйому радіоактивних ізотопів з поверхні ґрунту (лісні пожежі та ін.), забрудненого перш за все внаслідок аварії на Чорнобильській АЕС у 1986 р..

Фізичні процеси поширення радіації у водному середовищі відрізняються великою різноманітністю мігруючих радіоактивних елементів [1,2,3]. Кожен з цих елементів характеризується енергією іонізуючого випромінювання і питомою радіоактивністю A_v , від яких залежить вплив на довкілля. Ці хімічні елементи можуть бути розчиненими у воді, як наприклад, цезій (^{137}Cs), або утворювати гетерогенні двофазні системи, як наприклад, стронцій (^{90}Sr). Внаслідок різноманітності мігруючих радіоактивних елементів механізми їх переносу можуть відрізнятися між собою та мати особливі властивості.

В Україні якість води має відповідати вимогам державних стандартів якості та безпечності, а також вимогам санітарного законодавства. Так, зокрема, у 2017р. згідно законів "Про забезпечення санітарного та епідемічного благополуччя населення"[4] та "Про питну воду та питне водопостачання" [5] введені Державні санітарні норми та правила "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною"[6].

Радіаційне забруднення води може здійснюватися розчиненими в ній домішками радіонуклідів, або нерозчиненою у воді дисперсною фазою різноманітних радіоактивних речовин.

У воді в залежності від фізичного стану присутньої в ній дисперсної фази утворюються різні дисперсні системи. Згідно існуючої класифікації домішок [3,7] за їх фазово-дисперсним станом гетерогенні системи включають частинки розміром 0,1мкм - 1мкм (суспензії, емульсії, мікроорганізми, планктон) та більше. Для частинок більших розмірів превалюють механізми гравітаційного осадження, а для дрібних частинок більш суттєвий механізм броунівської дифузії [7,8].

Поверхневі води в системі річок Дунаю та Дніпра разом з водами Дніпро-Бузького лиману потрапляють в північно-західну частину Чорного моря, чим обумовлюють його радіоактивне забруднення.

Вивчення фізичних механізмів переносу радіоактивного забруднення у водній системі р. Дніпра і моделювання механізмів цих процесів дозволить здійснювати оцінки і прогнозування радіаційного стану цієї частини Чорного моря.

З річковими водами із забруднених територій радіонукліди надходять у Дніпр та дніпровські водосховища, під впливом різних природних факторів відбувається поступове зменшення їх концентрацій внаслідок природних процесів самоочищення водних мас, процесів седиментації, розбавлення, акумуляції у донних відкладах водосховищ. Вирішальну роль у цьому відіграють розбавлення в результаті процесів дифузії.

Джерелами забруднення води найбільш часто є продукти поділу урану U^{235} , що складаються з короткоживучих і довго існуючих радіоактивних ізотопів. Це ядерне паливо на АЕС, радіоактивні продукти ядерного заряду, які утворилися

Таблиця 1 Показники питомої сумарної альфа- і бета-активності питної води

№ з/п	Найменування показників	Одиниці виміру	Нормативи	Методики визначення
1	Сумарна альфа- активність	Бк/куб.дм	≤ 0.1	9,10
2	Сумарна бета-активність	Бк/куб.дм	≤ 1.0	10

Таблиця 2 Радіаційні показники безпечності питної води

№ з/п	Найменування показників	Одиниці виміру	Нормативи	Методики визначення
1	Сумарна активність природної суміші ізотопів	Бк/куб.дм	≤ 1	10
2	Питома активність ^{226}Ra	Бк/куб.дм	$\leq 1,0$	10
3	Питома активність ^{222}Rn	Бк/куб.дм	≤ 100	10
4	Питома активність ^{137}Cs	Бк/куб.дм	≤ 2	10
5	Питома активність ^{90}Sr	Бк/куб.дм	≤ 2	10

під час ядерних випробувань і штучні радіоактивні ізомери [1-3]. Високоактивні стічні води із вмістом радіоактивних ізотопів більше 1 мКі/л утворюються в першій стадії процесу переробки використаного ядерного палива, при якому ставиться мета вилучити паливні і розщеплювальні матеріали. Кількість такої води – 2-20 л на 1 м³ одержуваного урану U²³⁵ [1-3].

Під час оцінки безпечності води згідно з методиками [9,10] та прийнятими в Україні законами [4,5] у місцях водозаборів поверхневих та підземних джерел водопостачання попередньо визначаються питомі сумарні альфа- і бета-активності за показниками питомої активності.

Згідно законів [4,5] та норм радіаційної безпеки [11] у разі перевищення питомої сумарної альфа-активності у воді з підземних джерел водопостачання необхідно визначати питому сумарну активність природної суміші ізотопів урану (U²³⁵), питомі активності радю (^{226}Ra) та радону (^{222}Rn), а у разі перевищення питомої сумарної бета-активності у воді з поверхневих та підземних джерел водопостачання - питомі активності цезію (^{137}Cs) та стронцію (^{90}Sr).

Радіаційні показники якості питної води та норми, які стосуються питомої радіаційної активності води наведені у таблицях 1 і 2.

Внаслідок Чорнобильської катастрофи радіонуклідами, переважно цезієм-137, стронцієм-90 та плутонієм-239, була забруднена значна територія України, в тому числі – частина басейну Дніпра та всі водосховища каскаду. Основна кількість радіонуклідів потрапила до Дніпра відразу після аварії, і сумарна бета-активність води поблизу Києва в травні 1986 року становила 5×10^{-8} Кі/л [12], що в 100–1000 разів тоді перевищувало природний фон.

Водосховища дніпровського каскаду є своєрідними накопичувачами радіоактивного забруднення. Основна частина радіонуклідів зосереджена в мулі, тканинах рослин і водних тварин, які є концентраторами цезію та стронцію.

За даними радіаційного водного моніторингу з моменту аварії на ЧАЕС до грудня 1995 року у басейн Дніпра та всі водосховища каскаду з аерозольним випадінням і річковим припливом надійшло не менш як 6 000 Кі цезію-137 і 5

000 Кі стронцію-90. За вказаний час у Чорне море Дніпром було винесено близько 40 Кі цезію і близько 1400 Кі стронцію. Таким чином, екосистеми водосховищ затримали не менш як 99 % цезію-137 і 70 % стронцію-90 від усієї кількості радіонуклідів, що надійшли у водойми.

З огляду на те, що наразі головним джерелом надходження радіонуклідів до Дніпра з подальшою міграцією до північно-західної частини Чорного моря є води р. Прип'ять, умови формування поверхневого стоку на території її водозбору і радіоактивність води у цій річці мають вирішальний вплив на радіаційний стан всього каскаду водосховищ Дніпра та прибережних районів Чорного моря.

За звітом Центральної геофізичної обсерваторії ім. Бориса Срезневського [12] можна прослідити змінення концентрації, а відповідно і радіоактивності, небезпечних радіонуклідів вздовж течії від р. Прип'ять до Чорного моря.

За експериментальними даними ДСП “Екоцентр” ДАЗВ України [12], винос стронцію-90 водами р. Прип'ять у створі м. Чорнобиль у 2020 р. становив $0,25 \times 10^{12}$ Бк (6,6 Кі), Річний винос цезію-137 дорівнював $0,13 \times 10^{12}$ Бк (3,6 Кі).

Загальний внесок Верхнього Дніпра і Десни у забруднення дніпровських водосховищ стронцієм-90 та цезієм-137 набагато менше від внеску р. Прип'ять разом з річками Уж та Брагінка [12].

По даним [12] у 2020 році при проходженні забруднених прип'ятських вод від м. Чорнобиль через Київське водосховище середньорічна концентрація стронцію-90 знизилась у 1,6 рази і в створі верхнього б'єфу Київської ГЕС (м. Вишгород) складала в середньому $26,7 \text{ Бк/м}^3$ за рік. По тим же даним зниження концентрації цезію-137 вздовж Дніпра відбувається більш інтенсивно, ніж стронцію-90. І у 2020 р. середня концентрація цезію-137 у Київському водосховищі становила $7,8 \text{ Бк/м}^3$, що у 2,6 разів менше, ніж у прип'ятській воді

Вниз по Дніпру внаслідок розбавлення більш чистими водами бокових потоків вміст стронцію-90 у воді й далі зменшувався і у Каховському водосховищі в районі м. Нова Каховка у 2020 р. становив у середньому за рік $15,6 \text{ Бк/м}^3$, що у 2,8 рази менше ніж у воді Прип'яті. При цьому у Каховському водосховищі середня концентрація цезію-137 складала $0,68 \text{ Бк/м}^3$, тобто була у 29 разів менша за вміст цього радіонукліду у воді р. Прип'ять.

У Чорному морі район спостережень [12] охоплював гирла основних рукавів дельти Дунаю, акваторію порту Одеса, гирла річок Дніпро і Південний Буг, Дніпро-Бузький та Сухий лимани.

2. Фізичні механізми процесів, які визначають поведінку радіоактивних домішок у водному середовищі. Вважатимемо, що радіоактивна речовина являє собою суміш суспензії або емульсії дисперсних радіоактивних частинок (крапель) та розчину у воді радіоізотопів у певній їх концентрації. Це, наприклад, випадок нерозчинених у воді хімічних сполучень Sr^{90} та розчинених у воді ізотопів цезію Cs^{137} .

У загальному випадку сумарну активність радіоактивної води є сумою активності розчинених у воді радіонуклідів та активності нерозчинених дисперсних радіонуклідів. Наприклад, у випадку ізотопів цезію Cs^{137} та нерозчинених у

воді хімічних сполук Sr^{90} сумарна активність дорівнює

$$A = A_{\text{Cs}} + A_{\text{Sr}}. \quad (1)$$

Активності цезію Cs^{137} та стронцію Sr^{90} визначаються законом радіоактивного розпаду

$$A = A_0 \cdot \exp(-\lambda t),$$

де λ – стала розпаду,

$$\lambda = \ln 2 / T_{1/2},$$

а $T_{1/2}$ – період напіврозпаду, та законом осадження частинок кількістю N

$$N = N(x, t),$$

який є розв'язком конвективно-дифузійної задачі з конкретними крайовими та початковими умовами.

При моделюванні динаміки гетерогенної, агрегативно нестійкої, радіоактивної дисперсної системи потрібно враховувати основні фізичні механізми явищ переносу маси: адвективні, конвективні, дифузійні та термо-дифузіофорез. Ці механізми можуть бути потенційними алгоритмами для моделювання розповсюдження радіонуклідів.

Динаміку прибережних вод Чорного моря формують сили гравітації Землі та інерціальні сили, що пов'язані з обертанням Землі навколо своєї осі.

Завислі в рідині дисперсні частинки, маючи певну масу, у гравітаційному полі Землі поступово осідають (якщо їхня густина більша за густину рідини) або спливають, якщо їхня густина менша за густину рідини.

На завислу у водному потоці частинку діють чотири вертикально спрямовані сили: сила тяжіння G

$$G = m_q \cdot g = \pi \cdot \frac{d_q^3}{6} \cdot \rho_q \cdot g;$$

відштовхувальна (архімедова) сила, що дорівнює вазі рідини в об'ємі частинки і спрямована, відповідно, вертикально вгору;

$$F_A = \pi \rho_0 g d_q^3 / 6,$$

де ρ_q – густина речовини частинки, ρ_0 – густина води, d_q – діаметр частинки.

Сила в'язкого тертя, яке у т. з. стоксівському наближенні дорівнює F_c

$$F_c = 6\pi\eta r v,$$

де η – в'язкість, v – швидкість обтікання;

сила Коріоліса, яка дорівнює

$$\vec{F}_{\text{кор}} = m[\vec{v}'\vec{\omega}],$$

де $\vec{v}'$ – швидкість, з якою частинка рухається відносно Землі, $\omega = T/2\pi$ – кутова швидкість обертання Землі, T – добовий період обертання Землі.

Сила Коріоліса перпендикулярна до площини, в якій лежать вектори $\vec{v}'$ і $\vec{\omega}$.

Кут проміж векторами $\vec{v}'$ і $\vec{\omega}$ прийемо рівним $\alpha \approx 45^\circ$ до горизонту. До речі, це відповідає 45-ій паралелі, яка перетинає північно-західну частину Чорного моря.

Векторна сума перелічених сил визначає рух по вертикалі. Якщо рівнодійна перелічених сил дорівнює нулю, рух частинки по вертикалі є рівномірним.

Швидкість осадження v_s у такому стаціонарному режимі визначається із умови рівності рівнодіючої цих сил нулю. Вона дорівнюватиме

$$v_s = \frac{d_q^2 [g(\rho_q - \rho_0) + 2\rho_q v'(\omega)]}{18\eta} \quad (2)$$

Якщо розмір d_q частинок близький до середньої довжини вільного пробігу молекул води, то створюються умови для хаотичного броунівського руху частинок, який прагне порушити механізм гравітаційного осадження, розподілити частинки рівномірно по всьому об'єму, і, таким чином, перешкоджає осіданню (або спливанню) частинок.

Унаслідок сумісної дії механізмів гравітаційного осадження та броунівського руху в полідисперсній системі має встановлюватися деякий розподіл частинок за висотою вздовж дії сили тяжіння.

Згідно класичної теорії Смолуховського, що описує тепловий хаотичний рух частинок у рідині чи в газі [3, 8, 13, 14], середнє броунівське зміщення дисперсних частинок Δx за час t складає:

$$\Delta x^2 = \frac{2RTt}{3\pi\eta N_A d_q}, \quad (3)$$

де η – коефіцієнт в'язкості середовища; T – температура в К; N_A – число Авогадро ($N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹); R – універсальна газова стала.

За формулою Ейнштейна для теплового руху броунівських частинок

$$\Delta x = \sqrt{2Dt}, \quad (4)$$

де D – коефіцієнт дифузії частинок, які перебувають у броунівському русі, t – час, за який відраховується зміщення Δx .

З порівняння формул (3) та (4) можна знайти коефіцієнт дифузії

$$D = \frac{RT}{3\pi\eta N_A d_q}. \quad (5)$$

Дані розрахунків коефіцієнта броунівської дифузії D помістимо до табл. 3 у вигляді залежностей від температури (в'язкості) води та розміру (діаметра) дисперсних частинок. В'язкість води візьмемо за даними [15], за якими вона змінюється від $1.7865 \cdot 10^{-3}$ при температурі 0 °С до 0.5477 при температурі 50 °С.

З табл.3 видно, що для дрібних броунівських частинок розміром порядку 0.1 мкм значення коефіцієнта броунівської дифузії складає порядку $10^{-10} + 10^{-11}$ м²/с, що на 1 - 2 порядки менше, ніж значення коефіцієнта дифузії водних розчинів. А для частинок більшого розміру коефіцієнт дифузії ще менший, що веде до зменшення швидкості масообміну в дисперсних системах.

На підставі даних наведених у табл. 3, можна зробити висновок, що із зменшенням розмірів частинок типових домішок, які можуть нести на собі адсорбовані радіонукліди, збільшується Δx , завдяки чому створюються умови для броунівського сценарію кінетики несучих радіонуклідів домішкових частинок.

Аналіз поведінки прибережних водних потоків у Чорноморському узбережжі показує, що стосовно особливостей морських, зокрема Чорноморських течій, слід перш за все відмітити, що вони здатні переносити радіаційне забруднення на великі відстані у напрямку діючих сил.

Морські течії – масштабні потоки, які мають певну спрямованість, формуються під дією сил гравітації Землі та інерціальних сил, що пов'язані з обертанням Землі навколо своєї осі.

Основою спрямованості руху чорноморської течії є прискорення, яке отри-

Таблиця 3 Значення коефіцієнту броунівської дифузії у воді

За даними [15] в'язкість води $\eta, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	Коефіцієнт дифузії сферичних частинок діаметром d в броунівському русі у воді $D, 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$				
	$d=20 \text{ мкм}$	$d=2 \text{ мкм}$	$d=1 \text{ мкм}$	$d=0,5 \text{ мкм}$	$d=0,1 \text{ мкм}$
1.7865	7.67	76.7	153.4	306.7	1533.7
1.5138	8.12	81.2	162.4	324.8	1623.8
1.3037	9.60	96.0	192.0	384.0	1920.0
1.1369	11.1	111.4	222.8	445.6	2228.2
1.0019	12.9	129.2	258.4	516.8	2584.3
0.8909	14.8	147.7	295.4	590.8	2954.0
0.7982	16.7	167.0	334.0	668.1	3340.0
0.6540	21.2	212.4	424.7	849.4	4247.8
0.5477	24.9	249.2	498.	996.9	4984.4

мує морська вода внаслідок обертання планети. Це ефект сили Коріоліса, яка діє на потік нагрітої прибережної води, що рухається від берегу. Сила Коріоліса змушує горизонтальні течії в морі відхилятися від свого напрямку руху і рухатися на захід[17,18].

Потік основної чорноморської течії проходить на відстані 15–25 км від суші. Його ширина в окремих місцях досягає 40 миль, а швидкість руху води – до 5 км/год.

Основна чорноморська течія поширюється вздовж усіх берегів по периметру Чорного моря, спрямована проти годинникової стрілки і згортається в два вихрові потоки, що нагадують два кільця, так звані «окуляри Книповича».

Швидкість течії в цих кільцях збільшується від 10 см/с у центрі до 25 см/с на їх периферії. З глибиною швидкості течій швидко загасають.

У останні роки у північно-західній частині Чорного моря суттєво почастишало явище підйому глибинних морських вод на поверхню «прибережний апвелінг», яке пов'язане з рухом від берегу в море прогрітої влітку теплої води і також дією сили Коріоліса. У цьому районі зниження температури води при апвелінгу сягає від кількох градусів до $10\text{--}15^\circ$ [17, 18].

Фізичні механізми та природа цього явища поки ще вивчені не зовсім достатньо, але усі пояснення спираються на те, що прибережний апвелінг виникає внаслідок руху від берега теплих поверхневих вод і підйому на їхнє місце глибинних вод. Характер апвелінгу безперечно пов'язаний з динамікою струменя Основної Чорноморської течії. Течія уздовж берегу моря на захід є причиною виникнення вертикальних конвективних рухів води, що можуть підняти холодні, глибинні води на поверхню, утворюючи апвелінг. А збільшення частоти прояву цього явища у північно-західній частині Чорного моря, на наш погляд, обумовлено глобальним потеплінням та зміненням клімату.

Сила Коріоліса у контексті апвелінгу грає важливу роль, тому що вона є причиною чорноморських течій. Сила Коріоліса змушує горизонтальні течії в морі відхилятися від свого напрямку руху і рухатися на захід. Дією сил інерції обумовлені течії, картину яких показує рис. 1.

Внаслідок суттєвих змін клімату, які відбулися в останні роки в районі північно-західної частини Чорного моря, більш інтенсивно і до більших темпера-

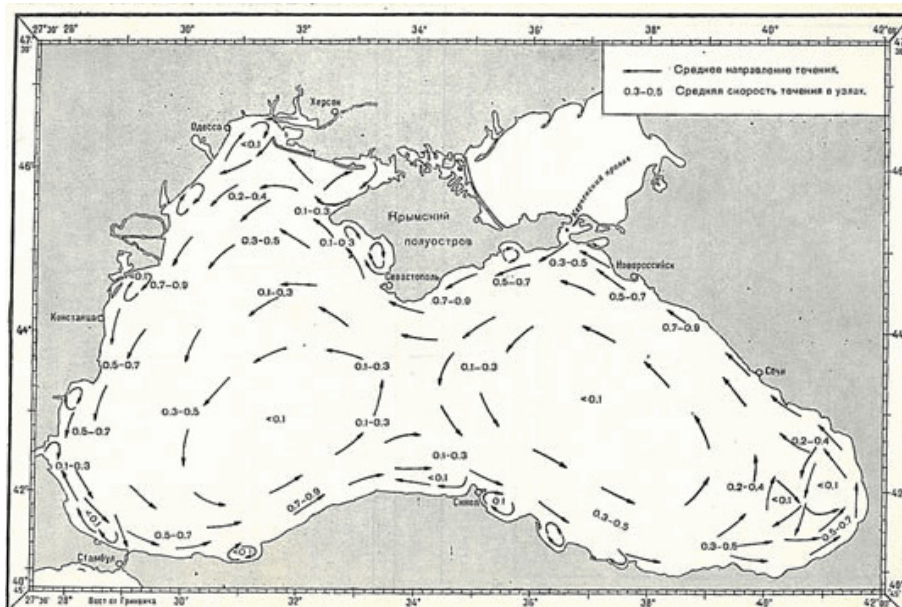


Рис.1. Основні течії Чорного моря[17].

тур стали прогріватися прибережні поверхневі шари морської води. Потoki теплої води прискорили свій рух від берегу і тим самим вплинули на рух чорноморської течії. Відповідно збільшилися потоки теплої води від берегу, що обумовило збільшення інтенсивності та швидкості прибережних спрямованих на захід течій. В свою чергу ці течії внаслідок дії Коріолісової сили збільшили вертикальні конвективні рухи води, які змусили холодні води частіше підійматися з дна моря.

Всі перелічені фактори свідчать про хоча й потенційну, але цілком ймовірну можливість масштабного переносу і розповсюдження домішок, які, у тому числі, можуть містити адсорбовані радіонукліди, на масштаби, що можуть перевищувати ті, що визначаються дифузійним механізмом. Відповідно може збільшуватися і масштаб дії характеру прибережних вод.

Приймаючи до уваги наведений у попередньому розділі аналіз, розглянемо конвективно - дифузійний механізм поширення радіонуклідів, який має пояснити переміщення домішкової радіоактивної речовини за сумісною дією конвекції та дифузії у воді.

Потік маси води завдається вектором

$$\vec{J}_v = \vec{v} \cdot C$$

Переніс може здійснюватися течією річки або морськими течіями. В цьому випадку він носить назву адвективного.

Молекулярним переносом маси $\vec{J}$ називається перенос під дією градієнта концентрації (закон Фіка), градієнта температури (закон Соре) та градієнта тиску P:

$$\vec{J} = -D \text{grad} C - K_T \text{grad} T - K_P \text{grad} P ,$$

де K_T – термодифузійний коефіцієнт, бародифузійний коефіцієнт, пов'язаний із зміненням хімічного потенціалу в ізотермічному процесі.

Основне рівняння в конвективно-дифузійній моделі, що охоплює перелічені вище механізми, має вигляд:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla(vC) + D(\nabla^2 C + \frac{K_T}{T} \nabla^2 T + \frac{K_P}{P} \nabla^2 P) + I, \quad (6)$$

де: C – концентрація радіонуклідів, t – час, v – швидкість конвекції (переміщення середовища), I – джерела або стоки радіонуклідів (наприклад, викиди з джерела), D – коефіцієнт дифузії.

3. Оцінки параметрів, які визначають картину розповсюдження радіонуклідів на підставі застосованих моделей

Конвективно-дифузійна модель масообміну. Визначимо розподіл концентрації вздовж детермінованого напрямку, який завдається водним потоком (морської течії або річки), що відбувається при заданих крайових умовах. Будемо вважати, що викид речовини відбувається з циліндричної трубки струму, розташованої вздовж течії. Вважаємо, що адвективний (молярний) механізм переносу маси превалює над молекулярним. Тобто

$$\vec{J}_v \gg \vec{J}.$$

Підставою для цього є малість значень коефіцієнтів дифузії. Значення коефіцієнтів дифузії для водних розчинів (цезію-137) за даними [19] становлять порядку $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, а для дрібних броунівських частинок (стронцію-90) розміром порядку $0,1 \text{ мкм}$ значення коефіцієнта дифузії візьмемо з таблиці 3, які мають порядок $10^{-10} + 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$. При цьому швидкість дифузії дисперсних частинок у воді на 1 - 2 порядки менше ніж для розчинів.

Припустимо, що при витіканні речовини з швидкістю u з труби радіусу R , в ній після вирівнювання швидкостей потоків (v) і (u) утворюється трубка струму радіусом r , через бокову поверхню якої має місце молярна дифузія. Радіус трубки r можна знайти, користуючись виразом для витрат Q , що витікають у річку.

$$Q = \pi R^2 u.$$

З рівняння нерозривності трубки струму витікає рівність

$$\pi R^2 u = \pi r^2 v,$$

з якої можна знайти радіус трубки струму:

$$r = \sqrt{\frac{Q}{\pi v}}.$$

Для спрощення знехтуємо термодифузією та бародифузією і запишемо рівняння переносу маси у наступному вигляді

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla(vC) + I. \quad (7)$$

У якості крайових умов покладемо, що на поверхні трубки струму механізм масообміну є виключно молярним і густина потоку радіонукліду має вигляд

$$j|_r = \beta(C - C_0) \text{ та при } C_0 = 0: j|_r = \beta C,$$

де β - коефіцієнт масообміну.

Внаслідок стаціонарності усталеного процесу $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$.

Функція стоку (джерела) знаходиться із закону радіоактивного розпаду, і визначає кількість радіонукліда, яка розпадається за одиницю часу в одиниці об'єму речовини:

$$I = \frac{1}{V} \cdot \frac{dN}{dt} = \frac{dC}{dt} = -\lambda C,$$

де $\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$ – константа розпаду ($T_{1/2}$ - період напіврозпаду радіонукліда).

Направимо вісь ОХ декартової системи координат вздовж потоку води. Тоді в циліндричних координатах з віссю ОХ у якості циліндричної осі з урахуванням радіальної симетрії:

$$\text{grad} C = \frac{\partial C}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{\partial C}{\partial x} \vec{e}_x$$

$$\text{div} \vec{j} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \vec{j}) + \frac{\partial j}{\partial x}$$

$$\text{Для } j = \beta C : \quad \text{div} \vec{j} = \frac{\beta C}{r} + \beta \cdot \frac{\partial C}{\partial x}.$$

З урахуванням наведених виразів при що $\beta \ll v$ рівняння (7) отримає вигляд:

$$v \frac{\partial C}{\partial x} = -\frac{\beta C}{r} - \lambda C, \quad (8)$$

Коефіцієнт масообміну β може бути визначено з критеріального співвідношення

$$\text{Nu}_D = \frac{\beta \cdot r}{D}.$$

Тоді на великих відстанях від місця викиду розв'язок рівняння (8) можна представити

$$C = C_0 \cdot e^{\frac{x}{v} \cdot (b + \lambda)}, \quad (9)$$

де b – фактор розбавлення,

$$b = \beta / r = \text{Nu}_D \cdot D / r^2.$$

Отже, зміна концентрації радіонукліда у потоці відбувається за експоненціальним законом, показник степені якого визначається параметром, який є сумою константи розпаду λ і швидкості масообміну β .

Радіаційна активність води A пропорційна концентрації C радіонукліда у воді, тому з відстанню від місця викиду вона експоненційно спадає.

Користуючись вищеописаною моделлю знайдемо об'ємну активність води уздовж течії на відстані X , (км) від джерела неперервного радіаційного забруднення.

Позначимо початкову об'ємну активність води, як A_{v0} . Покладемо для визначеності $A_{v0} = 5 \cdot 10^5$ Бк/м³. Швидкість потоку води v , константу осадження нуклідів b та константа розпаду λ вважатиме заданими, а саме: $v = 0.5$ м/с; $\lambda = 2 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹; $b = 0.5 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹. Розраховується об'ємна активність води в потоці A_v в залежності від відстані X до місця скиду.

$$\text{Тоді, для } x = 10 \text{ км: } A = A_{v0} \cdot e^{\frac{x}{v} \cdot (b + \lambda)} = 3,0 \cdot 10^5 \text{ Бк/м}^3.$$

Результати розрахунків для різних значень відстані від джерела скиду наведені в табл. 4. Отримані результати графічно зображені на рис. 2.

Представлені на рисунку 2 розрахункові залежності свідчать про вплив на величину об'ємної активності води A_v фактора розбавлення b , який у свою

Таблиця 4. Об'ємна активність радіонуклідів у воді A_V , Бк/м³

v , м/с	λ , 10^{-5} 1/с	b , 10^{-5} 1/с	X , 10^3 км			
			1	2	5	10
0.5	2	0.5	475.6	452.6	389.7	303.7
		1.5	466.2	434.7	352.3	248.3
		3	452.6	409.6	303.7	184.5
		5	433.4	378.5	248.3	123.3
		10	393.9	308.9	150.6	45.35

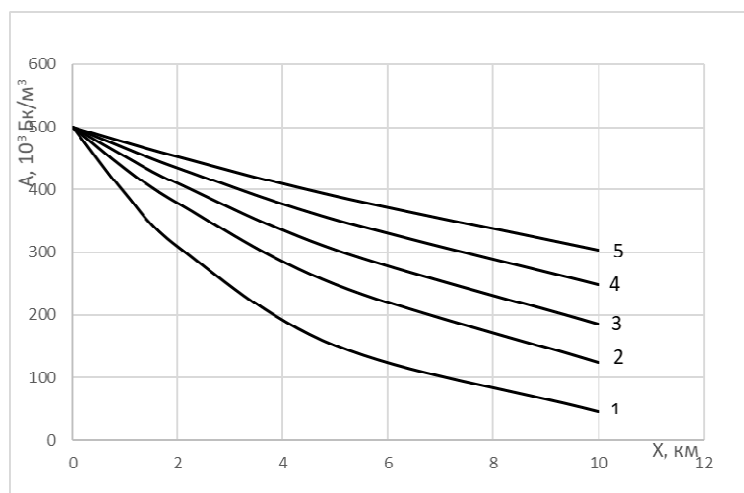


Рис.2 Залежності об'ємної активності A_V води від відстані X , км.
Криві для b (в 10^{-5} 1/с): 1) 10; 2) 5; 3) 3.0; 4) 1.5; 5) 0.5.

чергу прямо пропорційний коефіцієнту дифузії D , Нижня крива (1) відповідає максимальному значенню фактора осадження $b = 10 \cdot 10^{-5}$ 1/с. Верхня крива (5) - мінімальному $b = 0.5 \cdot 10^{-5}$ 1/с. Представлені результати свідчать про суттєву роль, яку відграє механізм дифузійного розбавлення у процесі конвективного переносу.

Отримана залежність має експоненціальний характер зменшення об'ємної активності із відстанню та дає можливість, що у випадку, наприклад, радіаційного забруднення водного середовища, оцінити стан радіаційної безпеки використаної води.

Застосування моделі конвективної дифузії за молекулярним сценарієм до оцінки радіоактивного зараження Чорного моря. Запропоновану модель будемо застосовувати для оцінки радіоактивного забруднення Чорного моря, яке відбувається шляхом масштабного процесу переносу (міграції) радіонуклідів Чорнобильського походження стронцію-90 і цезію-137 уздовж течії Дніпра і каскаду дніпровських водосховищ. Цими радіонуклідами переважно були забруднені дніпровські водосховища, що внаслідок стоків обумовило радіаційний стан північно-західної частини Чорного моря.

Вздовж каскаду дніпровських водосховищ під впливом різних природних факторів відбувається трансформація стоку радіонуклідів, що надходять з річковими водами із забруднених територій. Спостерігається поступове зменшення їх концентрацій внаслідок природних процесів розбавлення, седиментації та

аккумуляції у донних відкладах водосховищ (значна частина цезію-137 акумулюється у донних відкладах водосховищ).

За допомогою моделі конвективно-дифузійного перенесення радіонуклідів може бути визначена, наприклад, роль, яку відіграють процеси дифузійного розбавлення радіонуклідів в процесі їх міграції.

Значення коефіцієнта дифузії для водних розчинів (цезію-137) візьмемо за даними [19], що становить порядку $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, а для дрібних броунівських частинок (стронцію-90) розміром порядку $0,1 \text{ мкм}$ значення коефіцієнта дифузії візьмемо з таблиці 3, які порядку $10^{-10} + 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, так як швидкість дифузії дисперсних частинок у воді на 1 - 2 порядки менше ніж для розчинів.

Для розрахунків коефіцієнту масообміну $\beta = \frac{Nu_D D}{r}$ співвідношення між Nu_D і Re візьмемо для шаруватої течії за даними [20]:

$$Nu_D = (0,08 \div 0,1) Re, \quad (10)$$

$$Re = \frac{\rho v l}{\eta},$$

де Re – критерій Рейнольдса, l – характерний розмір (глибина). В'язкість води за даними таблиці 3 візьмемо $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$. Середні характеристики течії l і v візьмемо за даними [21-25], враховуючи, що відстань від Києва до гирла Дніпра вздовж основного русла річки 950 км . Для течії води у Дніпрі при середніх значеннях швидкості $v=0,4 \text{ м/с}$ і глибини $l=5 \text{ м}$ візьмемо число Рейнольдса таким, що

$$Re = \frac{\rho v l}{\eta} = \frac{10^3 \cdot 0,4 \cdot 5}{10^{-3}} = 2 \cdot 10^6$$

Вважатимемо, що число Re суттєво не змінюється і зберігає своє значення при переході від течії в річці до морської течії.

Якщо покласти коефіцієнт броунівської дифузії $D_B=10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ (для частинок радіонуклідів Sr^{90}) значення коефіцієнта розбавлення b визначається формулами (9) та (10) і складає

$$b = \frac{D_B \cdot Nu_D}{r^2} = \frac{10^{-10} \cdot 0,08 \cdot 2 \cdot 10^6}{25} = 0,64 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$$

Коефіцієнт розбавлення b розрахуємо для розчинів радіоізоотопів цезію Cs^{137} , узявши для них коефіцієнт дифузії $D_{Cs}=0,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$.

$$b = \frac{D_{Cs} \cdot Nu}{r^2} = 0,5 \cdot 10^{-9} \frac{0,08 \cdot 2 \cdot 10^6}{25} = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$$

Результати розрахунків залежностей об'ємної активності води A_v від відстані X наведені на рис. 3.

Дані вимірювань радіоактивності у окремих фіксованих координатою X місцях Дніпра і Чорного моря за оглядом [12] представимо на тому ж рис. 3 у вигляді експериментальних точок разом із проведеними за допомогою запропонованої моделі розрахунками.

Запропонована конвективно-дифузійна модель масштабного перенесення радіонуклідів у водному середовищі слушно описує трансформацію та зменшення концентрацій радіонуклідів, що надходять із забруднених територій і поширюються у Дніпровському басейні річок та водосховищ, попадаючи у північно західну частину Чорного моря. При цьому значення коефіцієнта дифузії є

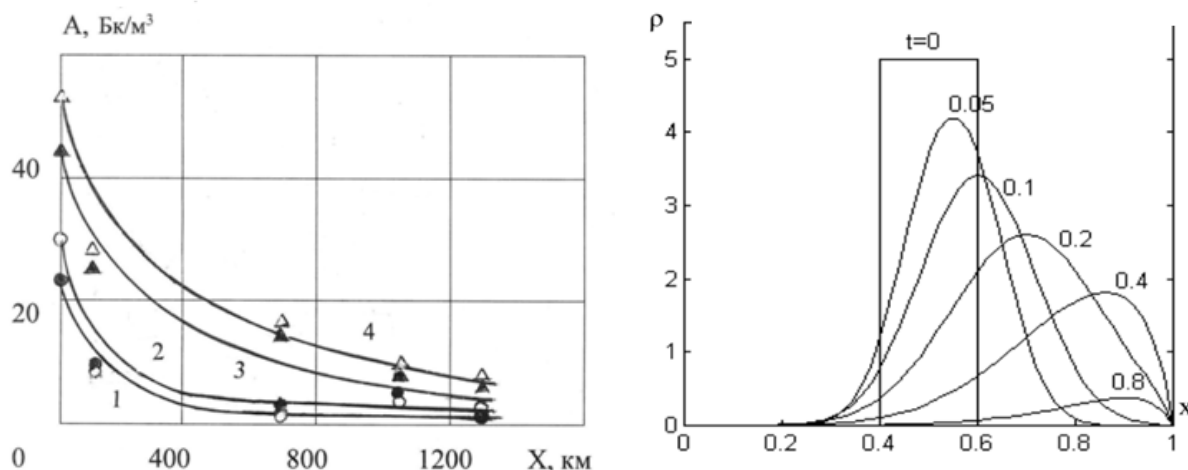


Рис. 3. Залежності об'ємної активності A_v води від відстані X , км.

1. об'ємна активність цезію-137 (2020 р.); 2. об'ємна активність цезію-137 (2019р.); 3. об'ємна активність стронцію-90 (2020 р.); 4.об'ємна активність стронцію-90 (2019 р.). Дані вимірювання ізоотопів: Δ – Sr^{90} (2019 р.), $\blacktriangle$ – Sr^{90} (2020 р.), $\circ$ – Cs^{137} (2019 р.), $\bullet$ – Cs^{137} (2020 р.)

Рис. 4. Еволюція розподілу концентрації p радіонуклідів для конвективно-дифузійної моделі ($D=0.05$ м²/с, $v=1$ м/с).

цілком реальними: для дифузії водних розчинів у воді вони становлять 10^{-9} м²/с [19], а для броунівської дифузії - 10^{-10} – 10^{-11} м²/с і менше.

Це свідчить про суттєву роль дифузійного розбавлення в процесі водної міграції і визначає потребу врахування його при моделюванні водної міграції радіонуклідів, а також підтверджує, що швидкість дифузії дисперсних частинок у воді на 1-2 порядки менше, ніж в розчині.

Крайові задачі про конвективну дифузію. Диференційне рівняння (6) є основним рівнянням в конвективно-дифузійній моделі, що описує поширення радіонуклідів.

Моделювання процесів переносу суміші в потоці є достатньо вивченою задачею. Наприклад в [3] розвинута статистична теорія, кінцевим результатом якої є гаусовий закон розподілу суміші в потоці. В роботі [26] розвинуті, так звані, камерні дифузійні моделі, які пов'язані з розв'язанням диференціальних рівнянь переносу типу (6), які в загальному випадку враховують також наявність та вплив джерел забруднень (скидів). Рівняння конвективної дифузії в формі (6) має цілу низку часткових розв'язків, які відповідають власним початковим умовам, а також фундаментальний розв'язок [27] (за умов відсутності дії зовнішніх джерел),

Обмежимо наш розгляд припущенням, що явища термодифузії та бародифузії, взаємодія домішок, як між собою, так і з оточуючим середовищем відсутні. В контексті наших завдань - переміщення максимальної концентрації $p(x,t)$ домішок, що асоціюється з наявністю помітного радіаційного забруднення. Отже, як основне рівняння, ми обираємо стандартне (одновимірне) рівняння конвективної дифузії. При швидкості $v = \text{const}$ та коефіцієнту дифузії $D = \text{const}$ спрощеною формою рівняння (6) є рівняння

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (11)$$

де C – концентрація, t – час, x – координата, v – швидкість конвекції.

Якщо перейти до нової змінної виду $\xi = x - vt$, можна переконатись, що рівняння (11) має автомодельний (окремий) розв'язок, тобто такий розв'язок, який не змінюється за масштабних перетворень та поворотів відносно координатних осей на довільні кути.

Автомодельний розв'язок має вигляд: $C(\xi, t) = f(\xi + vt)$, де f – будь-яка функція від аргументу $\xi + vt$. Цей розв'язок свідчить, що концентрація C (забруднюючої домішки) буде незмінною вздовж ліній зміни $\xi + vt$.

Проте рівняння (11) задовольняється і більш широким класом власних функцій, що відповідають різноманітному спектру початкових умов (це важливо для дослідження динаміки різних конфігурацій викидів). Для розв'язання цього рівняння зазвичай застосовують метод розділення змінних Фур'є. Тобто, $C(x, t) = \varphi(x)\psi(t)$, що при підстановці в (11) дає

$$\frac{1}{\psi D} \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{v}{D} \frac{1}{\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{1}{\varphi} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\lambda^2. \quad (12)$$

Застосування методу Фур'є призводить до відповідних характеристичних рівнянь, розв'язання яких не являє складнощів:

$$k^2 - \frac{v}{D} k + \lambda^2 = 0; \quad k = \frac{v}{2D} \pm \sqrt{\left(\frac{v}{2D}\right)^2 - \lambda^2} = \frac{v}{2D} \pm i \sqrt{\lambda^2 - \left(\frac{v}{2D}\right)^2};$$

Позначимо $\sqrt{\lambda^2 - \left(\frac{v}{2D}\right)^2} = \lambda^1$. Тоді функція $\psi(t)$ дорівнюватиме $\psi(t) = Be^{-\lambda^2 D t}$, а функція від координати $\varphi(x)$ буде дорівнювати

$$\varphi(x) = e^{\frac{v}{2D}x} (C^1 \sin \lambda^1 x + C^2 \cos \lambda^1 x).$$

У якості граничних умов застосуємо граничні умови 1-го роду (так звані поглинаючі кордони):

$$\varphi(0) = 0 \rightarrow C_1 \sin 0 + C_2 \cos 0 = 0 \rightarrow C_2 = 0;$$

$$\varphi(l) = 0 \rightarrow e^{\frac{v}{2D}l} C_1 \sin \lambda_1 l = 0 \rightarrow \lambda_{1k} l = k\pi \rightarrow \lambda_{1k} = \frac{k\pi}{l};$$

У результаті, отримуємо:

$$C(x, t) = \sum_{k=1}^{\infty} C_k e^{\frac{v}{2D}x} e^{-\lambda_k^2 D t} \sin \lambda_{1k} x, \\ \text{де } \lambda_k = \sqrt{\left(\frac{v}{2D}\right)^2 + \left(\frac{k\pi}{l}\right)^2} \quad (13)$$

Знайдемо розв'язки для двох видів початкових умов, а саме:

1. $C_0(x) = \delta(x - x_0)$ - точкове джерело вкидання (де $\delta(x - x_0)$ – дельта функція Дірака:

$$C_k = \frac{2}{l} e^{-\frac{v x_0}{2D}} \sin \lambda_{1k} x_0, \quad C(x, t) = \frac{2}{l} \sum_{k=1}^{\infty} e^{\frac{v(x-x_0)}{2D}} e^{-\lambda_k^2 D t} \sin \lambda_{1k} x_0 \sin \lambda_{1k} x; \quad (14)$$

2. Рівномірно розподілене введення на відрізок $[x_1, x_2]$ вкидання:

$$C_k = \frac{2}{l(x^2 - x^1)} \frac{1}{\left(1 + \frac{\left(\frac{v}{2D}\right)^2}{\left(\frac{k\pi}{l}\right)^2}\right)} \left(\frac{l}{k\pi} \left[e^{-\frac{v}{2D}x^1} \cos \frac{k\pi}{l} x_1 - e^{-\frac{v}{2D}x^2} \cos \frac{k\pi}{l} x_2 \right] + \frac{\frac{v}{2D}}{\left(\frac{k\pi}{l}\right)^2} \left[e^{-\frac{v}{2D}x^1} \sin \frac{k\pi}{l} x_1 - e^{-\frac{v}{2D}x^2} \sin \frac{k\pi}{l} x_2 \right] \right) \quad (15)$$

Зауважимо, що незалежно від вибору умов вкидання розподіл концентрації домішок може бути знайдений аналітично і має вигляд:

$$C(x, t) = \sum_{k=1}^{\infty} C_k e^{\frac{vx}{2D}} e^{-\lambda_k^2 D t} \sin \frac{k\pi}{l} x \quad (16)$$

Всі отримані розв'язки зберігають автомодельний характер (хоч і містять декоруючі фрагменти).

За допомогою отриманих розв'язків можна оцінити важливі параметри, які встановлює прийнята модель. Так, наприклад, масу, потік маси та ін..

Для моделювання поширення радіонуклідних речовин у морській воді здійснювалося калібрування моделі по реальним даним у статті Лю Д, Хоскін М. [28].

Усі отримані результати розрахунків вказують на те, що наявність конвекції сприяє збільшенню масштабів розподілу домішок (іншими словами, сприяє більш широкомасштабному поширенню домішок). Рис. 4 показує еволюцію розподілу концентрації з часом за наявності конвективного потоку, спрямованого праворуч, розраховану за допомогою отриманих точних розв'язків. Видно, що на відміну від випадку чистої дифузії максимум розподілу зміщується у напрямку конвективного потоку уздовж осі X .

При розв'язанні задачі зручно мати деякий показник, який здатний був вказувати область застосування моделі, роль тих чи інших процесів. З цією метою введемо для розгляду фактор, який назовемо фактором автомодельності.

Розглянемо такий фактор автомодельності у вигляді функції

$$\sim e^{-\frac{2U(x-Ut)}{D}}. \quad (17)$$

Цей фактор являє собою математичний вираз, який може бути застосований для отримання розв'язку деякого рівняння в часткових похідних в області великих конвекційних рухів з дифузійними процесами.

У виразі (17) U – визначає форму функції і може залежати від конкретної фізичної системи. Фактор автомодельності $\sim e^{-\frac{2U(x-Ut)}{D}}$ вказує на залежність концентрації (або іншої величини) від просторового та часового розподілу швидкості конвекції (U), просторової координати (x) і часу (t). Цей вираз може бути використаний для аналізу і моделювання процесів переносу та дифузії у фізичних системах з рухомим середовищем.

Так, стосовно гравітаційного осадження дисперсних домішок в стічних водах [8] фактор автомодельності b показує превалюючу роль одного з двох фізичних механізмів осадження – стоксівський під дією гравітаційних сил або броунівський рух завислих частинок.

Вираз (17) має простий фізичний зміст. Він показує у скільки разів вздовж напрямку осі X відбувається зменшення концентрації, або активності радіоактивного ізотопу.

При переході від одновимірного випадку до двовимірної та тривимірної дифузії фактор автотомельності враховує просторову залежність адвективних складових: $x = v_x \cdot t$; $y = v_y \cdot t$; $z = v_z \cdot t$.

Седиментація дисперсних частинок, теплові конвективні рухи відбуваються у вертикальному напрямку з швидкістю $v_y = v_s$. Цю швидкість визначає формула (2), у якій на відміну від формули Пуазейля враховується поправка на дію сили Коріоліса у вигляді добутку густини частинки на горизонтальну швидкість частинки і кутову швидкість обертання Землі, що стоїть у чисельнику цієї формули.

Розрахунки за (2) показують, що вертикальна швидкість v_y залежить перш за все від розміру дисперсних частинок і для частинок 0.1 мкм – 60 мкм лежить в межах 10^{-8} - 10^{-2} м/с.

При обраних нами значеннях коефіцієнту дифузії (10^{-9} - 10^{-11}) м²/с оцінки фактору автотомельності уздовж вертикальної осі Y є цілком слушними, вони достатньо добре можуть пояснити зменшення концентрації радіонуклідів та їх радіоактивності по даних вимірів у воді Дніпра і північно-західній частині Чорного моря. Зрозуміло, що порівняння швидкості еволюційних процесів у трьох різних напрямках має відбуватися при однакових умовах та при порівнянних параметрах, характерних для цих процесів.

Таким чином, застосовуючи фактор автотомельності до відповідного рівняння, можна отримати аналітичні або числові розв'язки, які відображатимуть перенос і розподіл домішок або інших фізичних величин в системі за умови великих конвекційних рухів і дифузійних процесів.

Висновки:

1. Конвективно-дифузійна (адвективна) модель масштабного перенесення радіонуклідів у водному середовищі при цілком реальних значеннях коефіцієнта дифузії (для дифузії водних розчинів - 10^{-9} м²/с, а для броунівської дифузії - 10^{-10} - 10^{-11} м²/с) слушно описує динаміку радіоактивних домішок, що надходять із забруднених територій і поширюються у Дніпровському басейні річок та водосховищ, попадаючи у північно західну частину Чорного моря. Результати розрахунків за цією моделлю добре співпадають із значеннями активності радіонуклідів Чорнобильського походження, представленими у звіті Центральної геофізичної обсерваторії ім. Бориса Срезневського у вигляді даних вимірювань, отриманих в 2019-2020 рр у різних місцях Дніпровського басейну і північно-західної частини Чорного моря. Це свідчить про суттєву роль дифузійного розбавлення в процесі водної міграції радіонуклідів і потребу врахування його при моделюванні динаміки процесу.
2. Результати розрахунків за конвективно-дифузійною моделлю вказують на те, що наявність конвекції сприяє збільшенню масштабів розподілу домішок (іншими словами, сприяє більш широкомасштабному

- поширенню домішок), і на відміну від випадку чистої дифузії максимум розподілу зміщується у напрямку конвективного потоку.
3. Запропонований фактор автотельності може бути застосований для отримання розв'язку деяких рівнянь в часткових похідних в області великих конвекційних рухів з дифузійними процесами та може бути використаний для аналізу і моделювання процесів переносу та дифузії у фізичних системах з рухомим середовищем.
 4. Для двовимірної та тривимірної дифузії фактор автотельності визначатиме просторову залежність адвективних складових: горизонтальний рух у напрямку адвективних потоків, течії річки або морської течії, седиментацію дисперсних частинок, теплові конвективні рухи, які відбуваються у вертикальному напрямку, з врахуванням поправок на дію сили Коріоліса та ін..

Література

1. Герасимов О.І. Радіоекологія за галузями. Підручник. ОДЕКУ.- Одеса: ТЕС, 2016. – 100 с.
2. Gerasymov O.I., Andrianova I.S. Radiation safety : Textbook. Odesa: Odessa State Environmental University, 2020. Odesa, OSENU, 2020, 148 p. [Радіаційна безпека : Підручник (англійською мовою). Одеса: Одеський державний екологічний університет, 2020. Одеса, ОДЕКУ, 148 с.] (у 2021р. надано ISBN 978-966-186-138-0) <http://eprints.library.odetu.edu.ua/id/eprint/9216>
3. Герасимов О.І. Технології захисту навколишнього середовища : Підручник. Одеса: ТЕС, 2019. 268с. <http://eprints.library.odetu.edu.ua/id/eprint/12609/>
4. «Про забезпечення санітарного та епідемічного благополуччя населення» № 4005-ХІІ від 24.02.94, ВВР, 1994, № 27, ст.219
5. "Про питну воду та питне водопостачання" № 2047-VIII від 18.05.2017
6. Державні санітарні норми та правила "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" (ДСанПіН 2.2.4-171-10).
7. Герасимов О.І. Фізичні основи технологій захисту навколишнього середовища : підручник. Одеса: ОДЕКУ, 2022. – 168 с.
8. Герасимов О.І., Курятников В.В. Фізичне моделювання в технологіях водоочищення // Фізика аеродисперсних систем. – 2023. – №61. – С.17-31. <http://fas.onu.edu.ua/issue/view/17225>
9. ДСТУ ISO 9696-2001. Захист від радіації. Вимірювання альфа-активності у прісній воді. Метод концентрованого джерела (ISO 9696:1992, IDT).
10. Методические рекомендации по санитарному контролю за содержанием радиоактивных веществ в объектах окружающей среды, утверждены МЗ СССР 03.12.1979.
11. Норми радіаційної безпеки України. НРБУ-97. К.: МОЗ, 1997. 121с. <http://www.insc.gov.ua/docs/nrbu97.pdf>
12. Огляд стану забруднення навколишнього природного середовища на території України за даними спостережень гідрометеорологічних організацій у 2020 році. Центральна геофізична обсерваторія ім. Бориса Срезневського. <http://cgo-sreznevskyi.kyiv.ua/data/ukr-zabrud-viz-1/oglyad-stanu-zabrudnennya-2020-sayt.pdf>

13. Ветошкин А.Г. Таранцева К.Р. Технологии защиты окружающей среды. (Теоретические основы) Учебное пособие. Пенза, 2004, – 249 с.
<http://window.edu.ru/resource/888/36888/files/stup114.pdf>
14. Основи технології захисту навколишнього середовища. Сайт кафедри загальної та теоретичної фізики ОДЕКУ. URL: www.dpt12s.odeku.edu.ua
15. Дж.Кэй, Т.Лэби. Таблицы физических и химических постоянных. Гос. Издательство физико-математической литературы. - М.: 1962. – 247 с.
16. Герасимов О.І., Андріанова І.С. Фізика в задачах : підручник. Харків: вид-во «ФОП Панов А.М.», 2017. – 564с.
17. Апвеллинг в Черном море [Электронный ресурс] Сайт Метеопост. Дата звернення: 03.04.2024р. URL:<https://meteorpost.com/info/Upwelling/>
18. Михайлова Е.М., Полонський А.Б., Музильова М.А. Про причини зниження температури поверхні води у Каркінітській затоці Чорного моря. // Мор. гідрофіз. журн.. – 2011. – № 6.
19. Коэффициенты диффузии и вязкость водных растворов бромидов алкилтриметиламмония/ Мовчан Т.Г., Щёкин А.К., Соболева и др. // Коллоидный журнал. – 2015. – Т.77. – №, С.189-196.
20. Основы практической теории горения. Под ред. В.В. Померанцева. Учебное пособие для студентов высших учебных заведений. Л. «Энергия», 1973, – 225 с.
21. Питуляк М. Р., Питуляк М.В. «Загальна гідрологія (гідрологія суходолу) Навчально-методичний посібник» Тернопіль 2005. – 83 с.
22. Супруненко В. Старый Днепр // Миг, 07.07.2008. – 58 с
23. <https://uk.wikipedia.org/wiki/Дніпро>
24. http://geoknigi.com/book_view.php?id=798
25. http://old.niss.gov.ua/monitor/Monitor_34/04.htm
26. Курятников В.В. Моделирование миграции радионуклидов в грунте та грунтово-екологічний радіаційний моніторинг. Матеріали доповідей Міжнародної заочної мультимедійної (інтернет) конференції «Роль фізики в розвитку міждисциплінарних напрямків», 2-5 травня, 2016, Одеса, ТЕС, 2016, с.35-38
27. Полянин А.Д. Справочник по дифференциальным уравнениям математической физики. - М.: ФМЛ, 2001. - 576 с.(с.64)
28. Liu D, Hoskin M. Contemporary international Law: Regulating the upcoming fukushima radioactive wastewater discharge. Ocean & Coastal Management 2023 / C.7.

Gerasymov O.I., Kuriatnykov V.V.

Modeling of the dynamics of radioactive impurities in the conditions of annual runoff in coastal areas

As a result of the increase in the scope of use of radioactive substances in anthropogenic activities - nuclear power industry, etc. their pollution of the environment increases and, as a result, water pollution occurs. The transfer of radionuclides by water currents is one of the main factors in the spread of radioactive contamination in the environment.

The study of the migration of radionuclide pollution in marine areas is complicated by sea currents of gravitational origin and associated with climatic and seasonal changes. Therefore, the issues discussed in the article are relevant.

The purpose of the work is to identify the mechanisms of physical processes that determine the migration of radionuclide pollution as a result of annual runoff to the coastal areas of the northwestern part of the Black Sea.

Radiation pollution can be dissolved in water, or it can be associated with the presence of dispersed phase substances in it, including radioactive ones.

The mechanisms of the spread of radiation pollution may differ depending on the aggregate state of the pollution.

The mechanisms of physical processes accompanying the migration of radionuclides in the aquatic environment are considered. These are the processes of gravitational sedimentation of dispersed particles or their floating as a result of the Archimedean force, the influence of the Coriolis force, as well as the processes of Brownian diffusion of dispersed particles that can cause their coagulation.

An advective model of the transfer of radionuclides in the aquatic environment is proposed. Approbation of the model when processing the radioactivity measurements of the water of the Dnieper basin and the Black Sea shows that this model well describes the decrease in concentrations of radionuclides coming from polluted areas and, spreading in the Dnieper basin of rivers and reservoirs, falling into the northwestern part of the Black Sea. At the same time, the value of the diffusion coefficient for aqueous solutions in water is $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, and for Brownian diffusion - $10^{-10} \div 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ and less.

This testifies to the essential role of diffusional dilution in the process of water migration and needs to be taken into account when modeling the water migration of radionuclides, and also confirms that the rate of diffusion of dispersed particles in water is 1-2 orders of magnitude lower than in solutions.

The convective-diffusion model of the migration of radionuclides in water is considered. All obtained results of calculations based on this model indicate that the presence of convection contributes to an increase in the scale of the distribution of impurities (in other words, it contributes to a wider distribution of impurities).

Using the obtained exact solutions, the evolution of the radionuclide concentration distribution in the presence of a convective flow is shown. It can be seen that, in contrast to the case of diffusion, the maximum of the distribution shifts in the direction of the convective flow.

The self-similarity factor indicates the dependence of the concentration (or other value) on the spatial and temporal distribution of the convection speed, spatial coordinate, and time. The considered approach can be used for the analysis and modeling of transport and diffusion processes in physical systems with a moving medium. By applying the self-similarity factor to the corresponding equation, it is possible to obtain analytical solutions that will reflect the transfer and distribution of impurities or other physical quantities in the system under conditions of large convection movements and diffusion processes.

The conclusions of the work and the practical significance of the work consist in the development of algorithms for the water migration model of radionuclides, suitable for predicting critical regimes of physical processes, which can serve as a tool for preparing a response to environmental accidents associated with radioactive contamination.

Key words: *migration of radionuclides, dispersed phase, convective diffusion.*

УДК 536.4

Черненко О. С., Іванов М.О., Тимофієнко К.В., Горліченко А.М.

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

²Військова академія (м. Одеса.)

E-mail: teplophys@onu.edu.ua

Випаровування крапель емульсій в пульсаційному режимі

Водо-паливні емульсії з вмістом води до 70% є горючими. В залежності від температури середовища у краплі емульсії може спостерігатися декілька режимів випаровування. Між звичайним випаровуванням згідно закону d^2 і мікрровибухом можливе пульсаційне випаровування. В ньому на поверхні краплі виникають нарости, які руйнуючись, викидують матеріал емульсії в газове середовище.

Після створення емульсії при дії ультразвуковим диспергатором починається укрупнення глобул. Саме пароутворення на таких глобулах і починається зростання парової бульбашки. В першу чергу вони зростають поблизу спая термонари, а по мірі зростання температури емульсії і в її середині. Зі збільшенням температури швидкість зростання розміру парової бульбашки збільшується, а максимальний розмір – зменшується. Період пульсацій розміру зі збільшенням температури зменшується.

Ключові слова: емульсії, вода-дизельне паливо, пульсаційне випаровування, період пульсацій.

Вступ. Важливим питанням сучасної теплоенергетики є зниження викидів шкідливих речовин при спалюванні вуглеводневого палива. Одним із перспективних шляхів вирішення цієї проблеми є використання води у складі вуглеводневого палива. Вода сприяє зниженню температури полум'я, і завдяки цьому викиди NO_x можуть бути значно зменшені [1-3]. Крім того, використання води може призводити до зміни реологічних властивостей палива, що в свою чергу сприяє якості його розпилення.

В більшості двигунів внутрішнього згорання на рідкому паливі, паливо вводиться в вигляді аерозолу вводиться безпосередньо у відсік камери згорання проти течії потоку. Швидкості газифікації і змішування будуть сильно впливати на швидкість тепловиділення і ефективність горіння. Класичний закон зменшення квадрату діаметру при горінні (закон d^2) – основа швидкої газифікації маси даної рідини. Однак, існує два аспекти, що впливають на нижній початковий розмір краплі. Перший – фізично неможливо отримати краплі нескінченно малих розмірів шляхом розпилювання. Другий – дуже малі краплі не мають достатньої інерції для проникання вглиб камери згорання. Тому одне розпилювання не може забезпечити оптимальну швидкість газифікації і однорідність суміші.

Останнім часом, активно вивчають додаткове зменшення розмірів краплі в результаті мікрровибуху [4-7]. При горінні крапель багатокомпонентної емульсії з великою диференціальною леткістю чи різними температурами кипіння може відбуватися сильний вибух під час життя краплі. В результаті розпилення крапель є двостадійним. Висока швидкість газифікації не є критичною для величини факелу, оскільки мікрровибух так чи інакше повністю розпилить краплю.

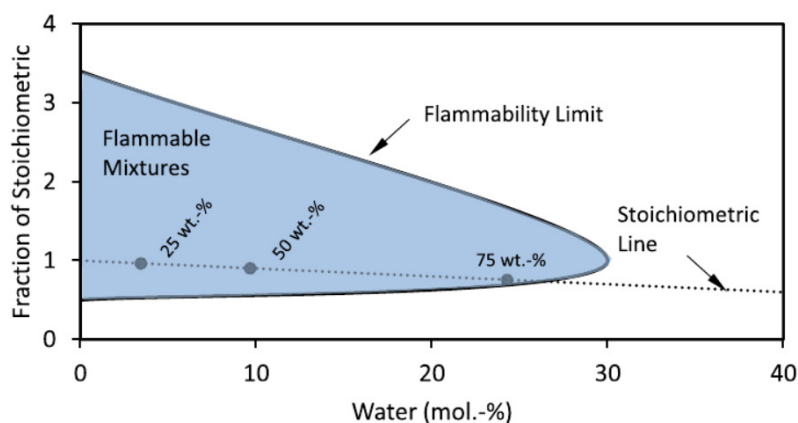


Рис. 1. Схематична діаграма горючості парів вищих вуглеводнів (C_nH_{2n+2} з $n < 5$), змішаних з повітрям і водяною парою при атмосферному тиску [1], а також стехіометричних сумішей ОВЕ-повітря з вмістом води 25, 50 і 75% мас.

Переважно мікрровибухи викликаються внутрішнім перегрівом. Для краплі багатоконцентного палива на початку її горіння виникає поблизу поверхні високий градієнт концентрації. Більш летючі речовини покидають внутрішній поверхневий шар, який стає насичений важко летючими компонентами і тому може розігрітися вище температури кипіння легко летючого компоненту. У внутрішніх шарах краплі склад змінюється повільно, тому саме тут виникають центри пароутворення через високий внутрішній тиск пари. Саме він і діє на початкову краплю і розриває її.

Відомі два основні ефекти придушення (погіршення) горіння в альтернативних видах палива з підвищеним вмістом води [1]. По-перше, виникає сильний ефект охолодження через випаровування та нагрівання води, а по-друге, концентрація кисню в реагентах дещо зменшується зі збільшенням вмісту води, якщо підтримується стехіометричне горіння. На рис. показана схематична діаграма горючості парів вищих вуглеводнів, змішаних з повітрям і водяною парою при атмосферному тиску. Зі збільшення вмісту водяної пари в повітрі зменшується діапазон концентрацій парів вуглеводнів для їх займання. При спалюванні емульсії в чистому повітрі кількість водяної пари збільшується після її випаровування. З цієї діаграми (рис. 1) видно, що теоретично вищі вуглеводні з вмістом води до 75 мас.% легкозаймисті в стехіометричних повітряних атмосферах. Невеликі коливання складу газової суміші є критичними. Якщо вміст води в газовій суміші не можна зменшити, то вміст азоту в окислювачі можна легко зменшити за допомогою збагачених киснем розпилювачів або при використанні чистого кисню замість повітря.

Механізм горіння крапель емульсії суттєво залежить від їх структури (від кількості та діаметра крапель дисперсної фази та діаметра краплі емульсії в цілому). Змінюючи структурні параметри емульсійного палива, можна суттєво змінити його властивості.

Для створення емульсії потрібно мінімум дві незмішувані речовини, наприклад (вода і рідке паливо). В залежності від їх співвідношення після диспергації (перемішування) можуть бути два типи емульсійного палива: «нафта у воді»

(O/W), у якому паливо диспергується у воді, і тип «вода в нафті» (W/O), у якому вода диспергується в маслі [8].

В роботі [2] проілюстровані три режими нагрівання краплі паливної емульсії: випаровування (evaporation), пихтіння (puffing) та мікрровибуху (micro-explosion). В першому режимі поверхня краплі залишається цілою і з часом розмір краплі монотонно зменшується. В режимі пихтіння в деякому місці поверхні з'являється нарост (викривлення), який через короткий проміжок часу лопається і біля краплі з'являються значно менші краплі масла. Це пов'язано з кипінням крапель води всередині краплі емульсії. При більш інтенсивному нагріванні, коли всередині краплі зароджуються багато парових бульбашок, можливе різке збільшення розміру краплі і її руйнування, що називається мікрровибухом. Протікання того чи іншого режиму залежить від значення температури краплі: при менших спостерігається випаровування, при більших – мікрровибух.

Для оцінки умов виникнення мікрровибуху є декілька підходів:

- 1) оцінка досягнення критичної температури зародження (близької до температури кипіння одного з компонентів емульсії) на межі W/O.
- 2) тиск в паровій бульбашці на межі W/O перевищує поверхневий натяг і тиск навколишнього середовища.
- 3) досягнення парової бульбашки критичного радіусу, що знаходиться експериментально.

Метою роботи є виявлення особливостей пульсаційного випаровування крапель водо-паливних емульсій в нагрітому повітрі.

Експериментальні дослідження. Ультразвукові апарати зондового типу використовуються для створення емульсій та змішування рідин. Ультразвукова енергія викликає кавітацію, утворення та схлопування мікроскопічних бульбашок. Цей процес допомагає емульгувати рідини, що не змішуються, отримуючи стабільні і дрібнодисперсні емульсії. Двофазна емульсія являє собою суміш води в дизельному паливі без використання будь-якої поверхнево-активної речовини. В якості об'єктів дослідження були вибрані емульсії «дизель-вода» з вмістом 50%/50%.

Для змішування і емульгування використовувався ультразвуковий диспер-



Рис. 2. Вид емульсії в мікроскоп після близько 30 секунд після приготування.

гатор УЗДН-1 на частоті 22 кГц тривалістю 1 хв. В результаті суміш двох нерозчинних рідин (одна в одній) перетворювалася в білу субстанцію по всьому об'єму, яку в подальшому названа «емульсією». Стан утвореної «емульсії» після приготування через 5 хвилин зображений на рис.2b.

Відомо, що емульсія – це система з рідкою безперервною фазою та дисперсною фазою, що складається з крапель рідини. Найбільш поширені два типи емульсій: емульсія "масло у воді" та емульсія "вода в олії". В емульсії "масло у воді" дисперсійним середовищем є вода, а дисперсною фазою - олія, тоді як в емульсії "вода в олії" навпаки.

В нашому випадку видно, що за час відбору і розміщенні на предметному склі зразку емульсії (рис. 2с, діаметр голки 7.5 мкм) утворювалися видимі великі краплі. В той же час були присутні і велика кількість мікронних крапель. Розшарування емульсії в ємності чітко прослідковується вже через добу.

В нашому випадку ПАР в суміш не додавалися. Пояснення появи бульбашок зв'язано з ультразвуковою кавітацією – утворенням і активністю газових або парових бульбашок (порожнин) в середовищі, що опромінюється ультразвуком. Існує два види ультразвукової кавітації. Перший – інерційна кавітація, природа якої пов'язані з утворенням в рідині парогазових порожнин внаслідок розтягування рідини під час негативного напівперіоду коливань в акустичної хвилі і різкого їх стиснення в напівперіоді стиснення. Другий вид - це неінерційна («стабільна») кавітація, що характеризується коливаннями довго існуючих, стабільних газових бульбашок. Ці бульбашки можуть об'єднуватися або зростати до видимих розмірів за рахунок так званої направленої дифузії. Суть цього явища полягає в тому, що за період акустичного коливань пара дифундує в бульбашку під час фази розрідження, а потім виходить з нього під час фази стиснення. Розмір бульбашки в фазі розрідження значно більше, ніж у фазі стиснення, то результуючий потік газу (пари) спрямований усередину бульбашки, через що бульбашка росте. Стабільні бульбашки існують протягом багатьох тисяч або мільйонів циклів ультразвукових коливань, тоді як час життя інерційних кавітаційних бульбашок зазвичай можна порівняти з тривалістю декількох циклів.

Бульбашки повинні спливати в суміші за законом Стокса (наприклад, швидкість спливання бульбашки радіусом 10 мкм становить 0,2 мм/с), а малі бульбашки повинні розчинитися під дією тиску, обумовленого поверхневим натягом $2\sigma/R$, де σ – коефіцієнт поверхневого натягу на межі газу і рідини, а R – радіус бульбашки. Для прикладу для бульбашки радіусу 1 мкм в воді цей додатковий тиск становить 1.5 атм.

Для пояснення виникнення та стабільного існування в рідинах газових бульбашок в емульсіях були залучені різні механізми, докладно розглянуті в ряді оглядів [9, 10]. Один з них припускає, що органічні молекули можуть формувати оболонку на поверхні бульбашки, яка перешкоджає дифузії газу з нього.

В роботі [11] на прикладі емульсії D95W5 після ультразвукової обробки показано, що протягом 10 с емульсія починає дестабілізуватись. Так за 10 с середній розмір краплі води з 0.409 мкм швидко збільшується до 15.38 мкм. Оскільки в щойно виготовленій емульсії, краплі води мають мізерний розмір і вони

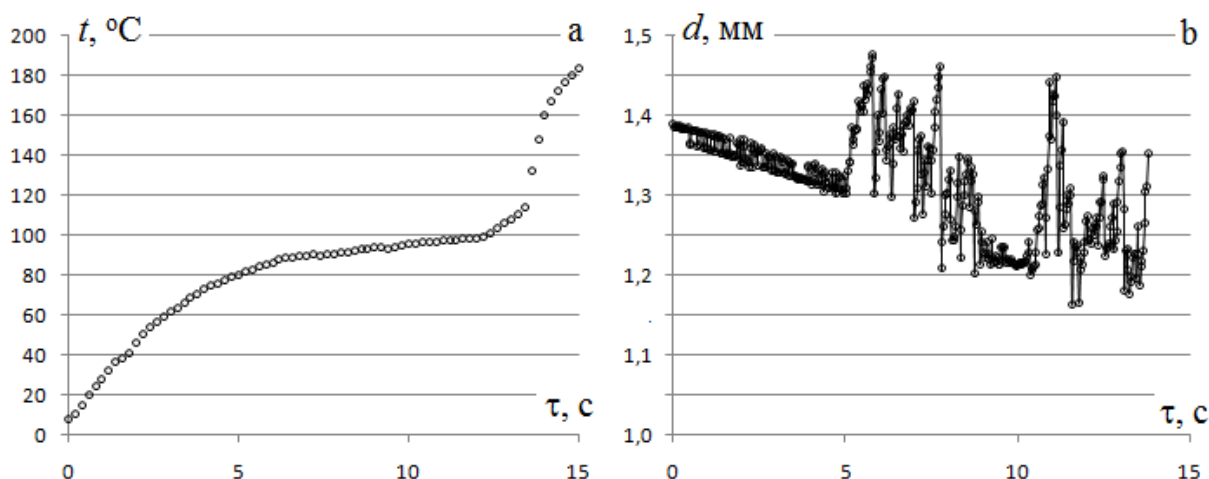


Рис. 3. Залежність а) температури і б) діаметру краплі емульсії D50W50 від часу в нагрітій печі з температурою 204 °С.

вільно рухаються в емульсії. Оскільки поверхнево-активна речовина не додається, сила відштовхування, яка утримує дисперговані краплі води, стає слабкою, що призводить до збирання крапель. Краплі спочатку розділені тонкою плівкою, товщина якої буде швидко зменшуватися протягом короткого періоду часу через дію сил Ван-дер-Ваальса. Коли плівка крапель досягне критичного значення, вона розірветься, що призведе до того, що новоутворені краплі рухатимуться одна до одної, утворюючи більшу краплю. Через 25 с краплі стають більшими та важчими, і в результаті вони опускаються на дно контейнера: початок процесу осадження. Через 132 с в процесі дестабілізації утворюється все більша і більша кількість великих крапель, які опускаються на дно скляної ємності.

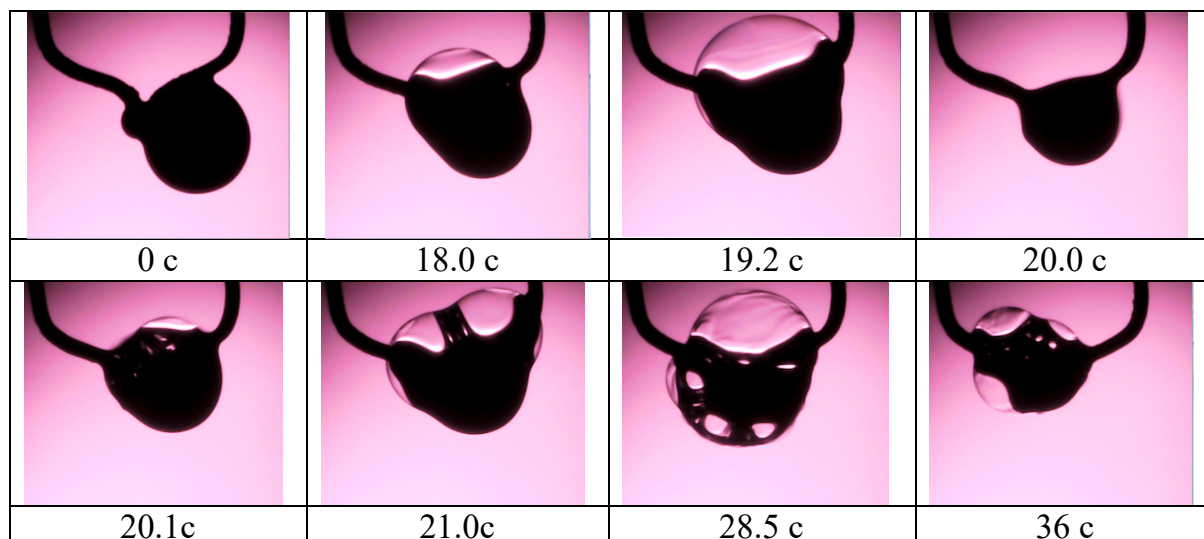
Зазвичай у системі подачі палива одноциліндрового дизельного двигуна тривалість руху палива від моменту створення до його повного впорскування в камеру згоряння займає близько 2–5 с. Тому в таких двигунах при спалюванні емульсії процес дестабілізації не враховують.

Випаровування емульсій в нагрітій печі. На данному етапі проводилося дослідження випаровування крапель емульсій в нагрітій печі. Крапля емульсії D50W50 розміщувалася на хромель-алюмелеву термопару (діаметр електродів 0.2 мм і спаю в 0.55 мм) і за допомогою спеціального механізму вводилася через верхній отвір всередину трубчатої печі. З одного краю трубчатої печі розташовувалося джерело світла, з іншого – веб-камера. Зйомка велася з частотою 30 кадр/с. Температура печі встановлювалася на 4-х рівнях (157, 204, 248 та 291 °С), які перевищували температуру кипіння води (температура кипіння дизельного палива варіюється в межах 180-360 °С). Тому в кожному з цих випадків температура емульсії була близька до температури кипіння води. Час між приготуванням і внесенням в піч складав більше 1 хвилини.

Обробка відео проводилася в пакеті Matlab 2015 (рис. 3). Спрощено процедура була наступна.

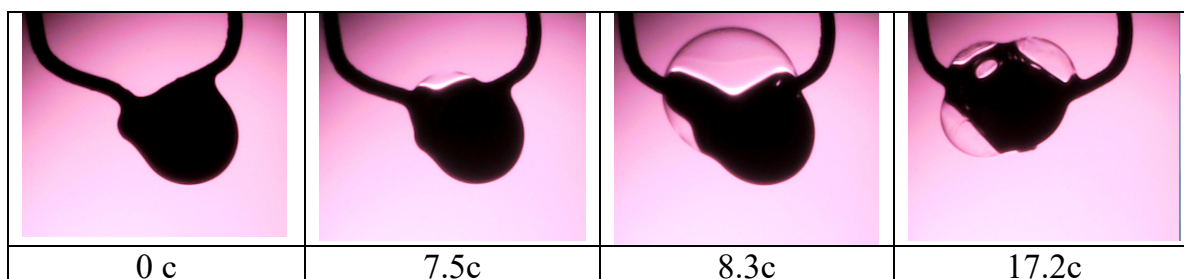
Табл. 1. Середні значення періоду пульсацій і часу «випаровування» краплі емульсії з початковим розміром 1.4 мм при різних температурах печі.

$t_0, ^\circ\text{C}$	157	204	291
$\tau_{\text{випар}}, \text{с}$	42	34	32
$T_{\text{пульс}}, \text{мс}$	≈ 600	≈ 300	≈ 50



Номер пульсації	1	2	3	4	5	6	7	8
Час розширення, мс	1787	307	568	674	635	700	700	600

Рис.4. Поведінка краплі емульсії D50W50 з $d_0 = 1.4$ мм в повітрі з $t_0 = 157$ °C.



Номер пульсації	1	2	3	4	5	6	7	8
Час розширення, мс	734	496	669	464	344	298	262	367

Рис.5. Поведінка краплі емульсії D50W50 з $d_0 = 1.4$ мм в повітрі з $t_0 = 204$ °C.

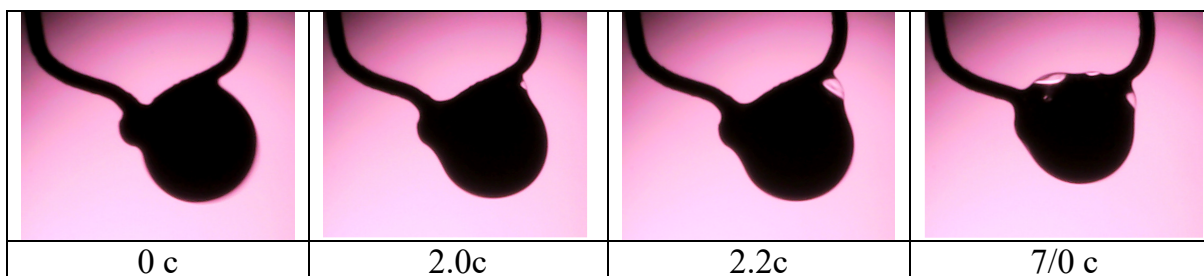


Рис.6. Поведінка краплі емульсії D50W50 з $d_0 = 1.4$ мм в повітрі з $t_0 = 248$ °C.

1. Завантаження відео. Визначення кількості кадрів, розміру кадру в пікселях.
2. Послідовна обробка зображення на кожному кадрі. Переведення зображення в монохронне (чорно-біле), а потім в бінарне (чорне-біле) по заданому рівню контрастності.
3. Знаходження контуру зображень – визначення границі краплі. Визначення еквівалентного розміру краплі.
4. Результати обробки заносилися в масив і будувався графік залежності діаметру від часу.

На рис. 3 показано характерні часові залежності температури і розміру краплі емульсії. Чітко видно, що після короткого періоду прогрівання краплі і монотонного зміни її розміру процес переходить в періодичні збільшення і різкого зменшення розміру краплі. Такі зміни в подальшому будемо називати «пульсацією».

Якісно поведінка краплі була різною при різних температурах повітря в печі. На рис. 4 показана кінограма однієї з крапель емульсії D50W50 при температурі повітря в $t_0 = 157$ °C. Тут чітко спостерігався режим «пихтіння» («puffing»). Після періоду прогрівання на поверхні краплі з'являється бульбашка, яка повільно розширяється і через деякий час лопається. Об'єм бульбашки був близьким до об'єму самої краплі. Якщо перша пульсація тривала трохи менше 2 с (крапля недостатньо прогрілася), то наступні пульсації відбувалися в середньому через однакові проміжки часу. Протягом часу кількість бульбашок, які одночасно могли з'являтися на поверхні первинної краплі зростала до двох, трьох і більше. Але сумарний їх об'єм був порівняним з об'ємом краплі. Однак при подальшому підвищенні температури t_0 кількість бульбашок зростає, але їх розмір стає меншим (рис.4-6)

Зі збільшенням температури в печі період пульсацій краплі емульсії зменшується, як і загальний час випаровування (включаючи час прогрівання).

Якісне пояснення очевидне: більша температура в печі спричиняє більш інтенсивну теплопередачу на краплю і активне зростання розміру бульбашок за рахунок випаровування в глобулах води. При лусненні бульбашки спостерігалися невеличкі (ледь помітні) викиди матеріалу краплі.

Спай термопари нагрівається сильніше за краплю і тому саме на поверхні спаю виникають парові бульбашки через більш інтенсивніше випаровування. Це також пояснює виникнення на початковому етапі однієї чи двох парових бульбашок на відміну від виникненням великої кількості поблизу поверхні краплі.

При температурі 290 °C при одній з перших пульсації крапля різко злітає з підвісу. Це пояснюється переходом краплі в режим мікрровибуху, коли при різкому нагріванні розширення бульбашок всередині краплі призводить до її руйнування. В даному випадку більш інтенсивний теплообмін відбувається через термоелектроди і саме пароутворення відбувається поблизу спаю термопари. Саме тому крапля може не втриматися на підвісі.

Висновки. При температурах нагрітого середовища нижче за деяку температуру краплі емульсії випаровуються в режимі пихтіння, коли на поверхні краплі з'являється нарост у вигляді бульбашки. Всередині неї накопичується

пара. Зі збільшенням температури швидкість зростання її розміру збільшується, а максимальний розмір – зменшується. При руйнуванні бульбашки відбувається викид малої кількості емульсії. Період пульсацій розміру зі збільшенням температури зменшується.

Наявність термопари приводить до того, що бульбашки починають зростати не в об'ємі емульсії, а поблизу спаю термопари, як найгарячішої області. На пізніх етапах пульсаційного випаровування (коли прогрів краплі відбувається по всьому об'єму) парові бульбашки утворюються і всередині краплі.

Література:

1. Gaber C., Wachter P., Demuth M., Hochenau C. Experimental investigation and demonstration of pilot-scale combustion of oil-water emulsions and coal-water slurry with pronounced water contents at elevated temperatures with the use of pure oxygen // *Fuel* 282 (2020) 118692 <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118692>
2. Antonov D.V., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. Comparison of the characteristics of micro-explosion and ignition of two-fluid water-based droplets, emulsions and suspensions, moving in the high-temperature oxidizer medium // *Acta Astronautica*. – 2019. – Vol. 160. – P. 258–269 <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2019.04.048>
3. M. Mukhtar N.A., Ftwi Y. Hagos, Abd Rashid Abd Aziz, Abdul Adam Abdulah Combustion characteristics of tri-fuel (diesel-ethanol-biodiesel) emulsion fuels in CI engine with micro-explosion phenomenon attributes // *Fuel*. – 2022. – Vol. 312, P. 122933.
4. Avulapati M. M., Megaritis T., Xia J., Ganippa L. Experimental understanding on the dynamics of micro-explosion and puffing in ternary emulsion droplets // *Fuel* 239 (2019) 1284–1292. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.112>.
5. Zainal Ambri Abdul Karim, Jinkyu Park, Jungmo Oh. Study on the characteristics of performance, combustion, and emissions for a diesel water emulsion fuel on a combustion visualization engine and a commercial diesel engine // *Fuel* 311 (2022) 122520 <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122520>
6. Antonov, D.V.; Fedorenko, M.; Strizhak, P.A. Micro-Explosion Phenomenon: Conditions and Benefits. *Energies* 2022, 15, 7670. <https://doi.org/10.3390/en15207670>
7. Strizhak, Maxim V. Piskunov, Roman S. Volkov, Jean C. Legros Evaporation, boiling and explosive breakup of oil–water emulsion drops under intense radiant heating // *Chemical engineering research and design*. – 2017. – Vol. 127. – P. 72–80 <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2017.09.008>
8. Jinkyu Park, Jungmo Oh Study on the characteristics of performance, combustion, and emissions for a diesel water emulsion fuel on a combustion visualization engine and a commercial diesel engine // *Fuel*. 2022. – Vol. 311. – P. 122520 <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122520>
9. Акустическая кавитация / М. Г. Сиротюк. – М. : Наука, 2008. – 271 с.
10. Fox, F.E., Herzfeld, K.F. Gas bubbles with organic skin as cavitation nuclei // *J. Acoust. Soc. Am.* – 1954. – V. 26. – P. 984-989
11. Ithnin, A. M., Yahya, W. J., Ahmad, M. A., Ramlan, N. A., Abdul Kadir, H., Sidik, N. A. C., & Koga, T. Emulsifier-free Water-in-Diesel emulsion fuel: Its stability behaviour, engine performance and exhaust emission // *Fuel*. – 2018. – Vol. 215. P. 454-462. doi:10.1016/j.fuel.2017.11.0612

Chernenko O.S., Ivanov M.O., Timofienko K.V., Gorlichenko A.N.

Evaporation of emulsion droplets in pulsation mode

SUMMARY

Water-fuel emulsions with a water content of up to 70% are flammable. Depending on the ambient temperature, several evaporation modes can occur in an emulsion droplet. Between conventional evaporation according to the d^2 law and a micro-explosion, a non-evaporation pulsation is possible. In this case, growths appear on the surface of the droplet, which, when destroyed, eject the emulsion material into the gas medium.

After the emulsion is created, the globules begin to enlarge under the action of the ultrasonic disperser. It is the vapour formation on such globules that starts the growth of the vapour bubble. First of all, they grow near the junction of the thermocouple, and as the temperature of the emulsion increases, they grow in its middle. With increasing temperature, the rate of growth of the vapour bubble size increases, and the maximum size decreases. The size pulsation period decreases with increasing temperature.

Key words: *emulsions, water-diesel fuel, pulsation evaporation, pulsation period*

ГАЗОДИНАМІКА

УДК 539.184

Glushkov A.V. and Svinarenko A.A.

Odessa National Polytechnic University, Odessa

E-mail: svinarenkoaa@gmail.com

Relativistic gauge-invariant theory of determination of autoionization resonances parameters for atomicsystems with accounting for the plasma environment effects

We present the theoretical foundations of an advanced relativistic gauge-invariant theory for computing main energy, spectral characteristics of complex auto ionization resonances for atomic systems with simultaneous, quantitatively consistent consideration of the complex relativistic, interelectron exchange-correlation and plasma environment effects (in particular, the Debye plasma). The approach is based on the combination of a relativistic energy approach (S-matrix Gell-Mann and Low formalism), the relativistic gauge-invariant many-body perturbation theory with optimized Dirac-Fock-Sturm and Debye-Hückel approximations with accounting for the plasma environment effects with possible generalization on the presence of an additional external electromagnetic field. The fundamental advantage of the presented theory is the selection of the optimized Dirac-Fock-Sturm zeroth approximation and application of the consistent procedure for constructing a one-quasi particle representation (basis's of relativistic wave functions) in compliance with the principle of gauge invariance, in particular, by minimizing a gauge-noninvariant contributions to the radioactive widths of the atomic (ionic) levels due to the complex exchange-correlation effects.

Keywords: *complex autoionization resonances, relativistic energy approach, relativistic many-body perturbation theory, interelectron exchange-correlation and plasma environment effects.*

Introduction. It is known that autoionization states (AS) play a fundamental role in various elementary atomic processes such as autoionization, selective photoionization, electron scattering on atoms, atom- and ion-atom collisions, etc. The presence of AS in ions significantly affects the nature of the radiation spectrum of high-temperature astrophysical and laboratory plasma. Their radiative decay is accompanied by the formation of complex spectra of dielectronic satellites to the resonance lines of ions of the next ionization multiplicity, which contain information on the state of the plasma used for its diagnostics, as well as in studying the physical conditions in the solar corona and other astrophysical objects [1-16]. Knowledge of the properties of AS is also very important for understanding the processes occurring, for example, in laser plasma. Their decay can greatly affect the kinetics of population of excited levels and the intensity of radiation of spectral lines. (e.g. [1-5]).

Although a fairly large group of methods for calculating characteristics of radiation and collisional processes has been developed in modern theoretical spectroscopy, including methods of pseudo- and model potential, density functional, various versions of relativistic and QED perturbation theory (PT), standard Hartree-Fock, Dirac-

Fock (DF) and even mega-DF methods etc, hither to the application of most of them faces serious both fundamental and technical problems (e.g. [1-4, 17-29]). The most known short comings of most of the mentioned method sare a slow convergence of PT series, violation of the principle of gauge invariance (appearance of gauge-noninvariant contributions (GNIC) into atomic radiation widths), the use of non-optimized bases of wave functions, an insufficiently complete and correct accounting of exchange correlation effects, nonaccurate account of the plasma effects (e.g. [1-4]).

Theaimoftheworkisthedevelopmentofthetheoreticalfoundationsofofan advanced relativistic gauge-invariant theory for computing main energy, spectral characteristics of complex autoionization resonances for atomic systems with simultaneous, quantitatively consistent consideration of the complex relativistic, interelectron exchange-correlation and plasma environment effects (in particular, the Debye plasma).

Relativistic many-body perturbation theory with the Dirac-Fock-Sturm and Debye-Hückel approximation. The most fundamental topic is connected with choice of the corresponding approach to description of relativistic atomic system and further the basis of relativistic wave functions. In our work we will develop the formalism of relativistic many-body PT with optimized Dirac-Fock-Sturm-Debye-Hückel approximation with accounting for the influence of the plasma environment in the Debye plasma. The technique of constructing the formalism of many-particle PT and the corresponding diagram matization (Feynman diagram technique) of the PT series is well known. We use the ideology presented in details in Refs. [3, 21]. The electronic Hamiltonian for a N-electron ion in a plasma is given in atomic units as follows [25]:

$$H = \sum_i [\alpha c p - \beta m c^2 - Z \exp(-\mu r_i) / r_i] + \sum_{i>j} \frac{(1 - \alpha_i \alpha_j)}{r_{ij}} \exp(-\mu r_{ij}), \quad (1)$$

where α and β (α_i) - Dirac matrices, Z is the charge of the atomic nucleus. The parameter μ in (4) is connected with the plasma parameters: temperature T and charge density n as: $\mu \sim \sqrt{e^2 n / k_B T}$ (as usually, e is the electron charge and k_B is the Boltzman constant). The density n is given as a sum of the electron density N_e and the ion density N_k of the k-th ion species having the nuclear charge q_k : $n = N_e + \sum_k q_k^2 N_k$.

The fundamental point of our approach is the selection of the optimized Dirac-Fock-Sturm (ODFS) potential as the PT zeroth approximation, and application of the procedure for constructing a one-quasi particle representation in compliance with the principle of gauge invariance, inparticular, by minimizing GNIC to the radioactive widths of the atomic (ionic) levels. In order to reach that adequate description off characteristics of the atomic elementary processes one requires using the optimized basis's of wave functions. An effective version [28] (e.g. [29, 30]) of “ab initio” optimization principle for construction of cited basis's, based on relativistic energy approach [22, 25] has been used.

In the fourth order of QED PT or the second order of the relativistic PT with the DFS approximations there appear diagrams, whose contribution into the Im δE ac-

counts for the polarization effects. This contribution describes collective effects and it is dependent upon the electromagnetic potentials gauge (the GNICn ΔE_{ninv}). The leading term is as follows [22]:

$$\text{Im}\delta E_{ninv}(\alpha-s | A_d) = -C \frac{e^2}{4\pi} \iiint dr_1 dr_2 dr_3 dr_4 \sum \left(\frac{1}{\omega_{mn} + \omega_{\alpha_s}} + \frac{1}{\omega_{mn} - \omega_{\alpha_s}} \right) \Psi_{\alpha}^{+}(r_1) \Psi_m^{+}(r_2) \Psi_s^{+}(r_3) \Psi_n^{+}(r_4) (1 - \alpha_1 \alpha_2) / r_{12} \cdot \quad (2)$$

$$\{[(\alpha_3 \alpha_4 - (\alpha_3 n_{34})(\alpha_4 n_{34})) / r_{34} \cdot \sin[\omega_{\alpha_n}(r_{12} + r_{34}) + \omega_{\alpha_n} \cdot$$

$$\cos[\omega_{\alpha_n}(r_{12} + r_{34})](1 + (\alpha_3 n_{34})(\alpha_4 n_{34}))]\} \Psi_m(r_3) \Psi_{\alpha}(r_4) \Psi_n(r_2) \Psi_s(r_1)$$

The minimization of the functional $\text{Im}\Delta E_{ninv}$ leads to the integral differential equation of the DF type, that is numerically solved. In result one can get the optimal one-electron basis of the PT. The effective Sturm algorithm is presented in Ref. [25, 26] and it is implemented into our theorrtical approach.

Relativistic energy approach to complex autoionization resonances. In order to formulate an advanced approach, we start from the known consistent theoretical approach to studying relativistic decaying system, namely, relativistic energy formalism in a gauge invariant formulation [21-24] (e.g. [25, 26] too). In relativistic case the Gell-Mann and Low formula expressed an energy shift ΔE through the QED scattering matrix including the interaction with as the photon vacuum field as the laser field. The first case is corresponding to definition of the traditional radiative and autoionization characteristics of multielectron atom.

Generally speaking, the majority of complex atomic systems possess a dense energy spectrum of interacting states with essentially relativistic properties. Further one should realize a field procedure for calculating the energy shifts ΔE of degenerate states, which is connected with the secular matrix M diagonalization [8-12]. The secular matrix elements are already complex in the second order of the PT. Their imaginary parts are connected with a decay possibility. A total energy shift of the state is presented in the standard form [12]

$$\Delta E = \text{Re}\Delta E + i\text{Im}\Delta E \quad \text{Im}\Delta E = -\Gamma/2 \quad (3a)$$

where Γ is interpreted as the level width, and the decay possibility $P = \Gamma$. The whole calculation of the energies and decay probabilities of a non-degenerate excited state is reduced to the calculation and diagonalization of the M . The jj -coupling scheme is usually used. The complex secular matrix M is represented in the form [9, 10]

$$M = M^{(0)} + M^{(1)} + M^{(2)} + M^{(3)} \quad (3b)$$

where $M^{(0)}$ is the contribution of the vacuum diagrams of all order of PT, and $M^{(1)}$, $M^{(2)}$, $M^{(3)}$ those of the one-, two- and three-QP diagrams respectively. $M^{(0)}$ is a real matrix, proportional to the unit matrix. It determines only the general level shift. We have assumed $M^{(0)} = 0$. The diagonal matrix $M^{(1)}$ can be presented as a sum of the in-

dependent 1QP contributions.

The optimized 1-QP representation is the best one to determine the zeroth approximation. In the second order, there is important kind of diagrams: the ladder ones. These contributions have been summarized by a modification of the central potential, which must now include the screening (anti-screening) effect of each particle by two others.

Let us remind that in the QED theory, the photon propagator $D(12)$ plays the role of this interaction. Naturally, an analytical form of D depends on the gauge, in which the electrodynamic potentials are written. In general, the results of all approximate calculations depended on the gauge. Naturally the correct result must be gauge invariant. The gauge dependence of the amplitudes of the photoprocesses in the approximate calculations is a well known fact and is in details investigated by Grant, Armstrong, Aymar-Luc-Koenig, Glushkov-Ivanov [1, 2, 5, 9]. Grant has investigated the gauge connection with the limiting non-relativistic form of the transition operator and has formulated the conditions for approximate functions of the states, in which the amplitudes are gauge invariant (so called Grant's theorem). In ref. [16] it has been developed a new version of the approach to conserve gauge invariance. Here we applied it to get the gauge-invariant procedure for generating the relativistic DKS orbital bases (abbreviator of our method: GIRPT).

The most important characteristic of the AS (resonances) is, in addition to the AS energy, also the AS width. It should be especially emphasized that in almost all works on the AS theory, the standard Fermi rule is used to calculate the autoionization widths, written in a form slightly different from similar expressions for determining the radiative width. Indeed, remembering the rarely used, but extremely accurate definition of "autoionization resonance" as a "state in the continuum", it is easy to see the way to modify Fermi's golden rule. Indeed, if the autoionization decay in the single-particle approximation can be represented as follows: $(\beta_1 \beta_2 \rightarrow \beta_3 k)$, where β_i ($i=1, 2, 3$) describes the set of quantum numbers of bound states, k is the state of a free electron. In this case, the decay is possible only into a state of a continuous spectrum, coinciding in parity and in the value of the total moment J with the original AS. Then, obviously, the width of the level Γ , associated with autoionization decay, is determined by its connection with the states of the continuous spectrum:

$$\Gamma = 2\pi |\langle i | V | f \rangle|^2 \propto |V(\alpha_1 \alpha_2, \alpha_3 k)|^2, \quad (4)$$

where $\langle i |$ is the initial, $|f\rangle$ is the final state of the system, V is the operator of interelectron interaction. This approach is standardly used in almost all modern theories of the relativistic multielectron atom, based on methods such as HF, DF, multiconfiguration approximations of these methods, etc. Naturally, the basis for these methods are the well-known, remarkable works of Fano. The shortcomings of the method of calculating the widths of the AS using directly (2) and the corresponding bases of wave functions are also obvious. In our opinion, a more adequate and fundamental approach to calculating the characteristics of the AS should be an approach based on the QED PT. It should be recalled that, of course, in QED PT the autoionization width first manifests itself in the fourth order (the second order of atomic TB). It was emphasized above that in the QED PT series there are known divergent terms, caused, in our case, first of all, by two types of divergences. The first type is the

standard QED ultraviolet divergence associated with integration over the frequencies of virtual photons. For the autoionization width, the ultraviolet divergence first manifests itself in terms of the sixth order of TB; however, in modern atomic spectroscopy there are convenient procedures for eliminating such a divergence (see, for example, [1]). The second type of divergence is associated with the vanishing of the energy denominator upon integration over virtual stationary electron states. This type of divergence is also known in the nonrelativistic theory. This divergence also manifests itself for the first time in the sixth order of TB. As in the previous case, theoretical atomic physics has well-developed procedures for eliminating this type of divergence, in particular, by summing the divergent terms in all orders of the PT. It is very important to emphasize that the contribution of this sum decreases rapidly with increasing nuclear charge.

The fourth-order correction of the PT to the energy of a state, a certain state, say, $n_1^0 j_1^0 n_2^0 j_2^0 [J]$, can be represented as follows:

$$\Delta E^{(4)} = S \sum_{k_1 k_2} C^J(\beta_1 \beta_2) \frac{V_{\beta_1 \beta_2; k_1 k_2} V_{k_2 k_1; \beta'_1 \beta'_2}}{E(n_1^0 j_1^0 n_2^0 j_2^0) - E(k_1 k_2) + i0} C^J(\beta'_1 \beta'_2). \quad (5)$$

Here, as usual, V is the matrix element of the interelectron interaction. The coefficients $C^J(\beta_1 \beta_2)$ provide the correct angular symmetry, for certainty, say, of a two-electron system. The sum S denotes the double sum and integral over the entire spectrum of one-electron Dirac functions. Naturally, here we mean both the spectrum of bound states and the continuous spectrum, including the "negative" continuum.

The total width is given the expression:

$$\Gamma(n_1^0 j_1^0, n_2^0 j_2^0; J) = \frac{2\pi\varepsilon}{K_0} \sum_{\beta_1 \beta_2} \sum_{\beta'_1 \beta'_2} C^J(\beta_1 \beta_2) C^J(\beta'_1 \beta'_2) \sum_{\beta \beta_K} V_{\beta_1 \beta_2; \beta \beta_K} V_{\beta_K \beta; \beta'_1 \beta'_2} \quad (6)$$

where the coefficients C can be determined as follows:

$$C^J(\beta_1 \beta_2) = C^J(n_1 j_1 n_1^0 j_1^0; n_2 j_2 n_2^0 j_2^0) A(j_1 m_1; j_2 m_2; JM) \quad (7)$$

$$(j_1 m_1, j_2 m_2 JM) = (-1)^{j_1 - j_2 + M} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} \sqrt{2J+1} \quad (8)$$

$$C^J(n_1 j_1 n_1^0 j_1^0; n_2 j_2 n_2^0 j_2^0) = N(n_1^0 j_1^0, n_2^0 j_2^0) [\delta(n_1^0 j_1^0 n_1 j_1) \delta(n_2^0 j_2^0 n_2 j_2) + (-1)^{j_1 + j_2 + J + 1} \delta(n_1^0 j_1^0 n_2 j_2) \delta(n_2^0 j_2^0 n_1 j_1)] \quad (9)$$

$$N(n_1^0 j_1^0; n_2^0 j_2^0) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} n_1^0 j_1^0 = n_2^0 j_2^0 \\ 1 \quad n_1^0 j_1^0 \neq n_2^0 j_2^0 \end{cases} \quad (10)$$

The matrix element of the relativistic inter-particle interaction

$$V(r_i r_j) = \exp(i\omega_{ij} r_{ij}) \cdot (1 - \alpha_i \alpha_j) / r_{ij}. \quad (11)$$

(here α_i – the Dirac matrices) in (3) is determined as follows:

$$V_{\beta_1 \beta_2; \beta_4 \beta_3} = \sqrt{(2j_{1+1})(2j_{2+1})(2j_{3+1})(2j_{4+1})} (-1)^{j_1 + j_2 + j_3 + j_4 + m_1 + m_2} \times \\ \times \sum_{a\mu} (-1)^\mu \begin{pmatrix} j_1 & j_3 & a \\ m_1 - m_3 & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2 & j_4 & a \\ m_2 - m_4 & -\mu \end{pmatrix} Q_a(n_1 j_1 l_1 n_2 j_2 l_2; n_4 j_4 l_4 n_3 j_3) \quad (12)$$

$$Q_a = Q_a^{Qul} + Q_a^{Br} \quad (13)$$

Here Q_a^{Qul} and Q_a^{Br} is corresponding to the Coulomb and Breit parts of the interparticle interaction (5). It is worth to remind that the real part of the interaction matrix element can be expanded in terms of Bessel functions and the Coulomb part Q_a^{Qul} can be expressed in the radial integrals R_λ , angular coefficients S_λ . The detailed description of these quantities as well as the detailed algorithms of their computing are presented, e.g. in ref. [21-25].

To conclude, we presented a new advanced relativistic gauge-invariant theory for computing main energy, spectral characteristics of complex autoionization resonances for atomic systems with simultaneous, quantitatively consistent consideration of the complex relativistic, interelectron exchange-correlation and plasma environment effects (in particular, the Debye plasma). The approach is based on the combination of a relativistic energy approach (S-matrix Gell-Mann and Low formalism), the relativistic gauge-invariant many-body perturbation theory with optimized Dirac-Fock-Sturm and Debye-Hückel approximations with accounting for the plasma environment effects with possible generalization on the presence of an additional external electromagnetic field (e.g. [31-33]). This topic as well as the application results can be considered in the next work.

References

1. *Grant I.* Relativistic Quantum Theory of Atoms and Molecules. – Oxford, 2007.
2. *Dyall K., Faegri K.* Introduction to relativistic quantum theory. – Oxford, 2007.
3. *Glushkov A.V.* Relativistic Quantum Theory. Quantum mechanics of Atomic Systems. – Odessa: Astroprint, 2008.
4. *Khetselius O.* Hyperfine structure of atomic spectra. – Odessa: Astroprint, 2008.
5. *Glushkov A.V., Rusov V.D., Ambrosov S.V., Loboda A.V.* Resonance states of compound super-heavy nucleus and EPPP in heavy nucleus collisions // New Projects and New Lines of research in Nuclearphysics. Eds. *Fazio G., Hanappe F.* – Singapore: World Sci., –2003. – P.142-154.
6. *Glushkov A.V., Kondratenko P.A., Lepikh Ya. I., Fedchuk A.P., Svinarenko A.A., Lovett L.* Electrodynamical and quantum - chemical approaches to modelling the electrochemical and catalytic processes on metals, metal alloys and semiconductors // Int. J. Quant. Chem. – 2009. – Vol.109(14). – P.3473-3481.
7. *Khetselius O.Yu., Ambrosov S. V., Lopatkin Yu.M., Svinarenko A.A.* Laser photoionization isotope separation technology and new principal scheme for γ -laser on quickly decayed nuclear isomers with autoionization sorting of highly excited atoms // Photoelectronics. – 2010. – T.19. – P.70-73.
8. *Khetselius O.Yu., Lopatkin Yu.M., Dubrovskaya Yu.V., Svinarenko A.A.* Sensing hyperfine-structure, electroweak interaction and parity non-conservation effect in heavy atoms and nuclei: new nuclear Qed approach // Sensor Electr. and Microsyst. Techn. – 2010. – T.2. – P.11-19.
9. *Ivanova E.P., Grant I.* Oscillator strength anomalies in Ne isoelectronic sequence with applications to X-ray laser modeling // J.Phys.B: At. Mol. Opt. Phys. – 1998. – Vol.31. – P.2871-2883.

10. *Glushkov A.V., Khetselius O., Kuznetsova A., Svinarenko A., Ternovsky V.B.* Advanced laser-photoionization scheme of separation of heavy isotopes in the gases separator devices // *Physics of Aerodispersed Systems*. – 2021. – Vol.59. – P.106-112.
11. *Glushkov A.V., Lepikh Ya.I., Ambrosov S.V., Khetselius O.Yu.* New optimal schemes of the laser photoionization technologies for cleaning the semiconductor materials and preparing the films of pure composition at atomic level // *Ukrainian Journal of Physics*. – 2008. – Vol.53, – №10. – P.1017-1022.
12. *Glushkov A., Prepelitsa G, Svinarenko A., Pogosov A., Shevchuk V., Ignatenko A., Bakunina E.* New laser photoionization isotope separation scheme with autoionization sorting of highly excited atoms for highly radioactive isotopes and products of atomic energetic // *Sens. Electr. Microsyst.Tech.* – 2011. – Vol.2(8). – P.81-86.
13. *Okutsu H., Sako I., Yamanouchi K., Diercksen G.H.F.* Electronic structure of atoms in laser plasmas: a Debae shielding approach // *J.Phys.B: At. Mol. Opt. Phys.* – 2005. – Vol.38. – P.917-927.
14. *Yongqiang Li* Influence of hot and dense plasmas on energy levels and oscillator strengths of ions: Be-like ions for $Z = 26-36$ / *Yongqiang Li, Jianhua Wu, Yong Hou, Jianmin Yuan* // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 2008. – Vol.41. – P.145002.
15. *Oks E.* Relation between Theories, Experiments, and Simulations of Spectral Line Shapes // *Int. Journ. of Spectroscopy*. – 2010. – Vol.10. – P. 852581.
16. *Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Malinovskaya S.V.* Optics and spectroscopy of cooperative laser-electron nuclear processes in atomic and molecular systems - New trend in quantum optics// *Europ.Phys.Journ.* – 2008. – Vol.160. – P.195-204.
17. *Svinarenko A.A., Smishchenko M.V.* Study of characteristics elementary atomic processes in the neon like multi charged ions plasma with in an energy approach // *Physics of Aerodispersed Systems*. – 2023. – Vol.61. – P.150-157.
18. *Baldwin G.G., Salem J.C., Goldansky V.I.* Approaches to the development of gamma ray lasers // *Rev.Mod.Phys.* –1981. –Vol.53. –P.687-742.
19. *Goldansky V.I., Letokhov V.S.* Effect of laser radiation on nuclear decay processes // *Sov. Phys. JETP*. –1974. –Vol.67. –P.513-516.
20. *Ivanov L.N., Letokhov V.S.* Spectroscopy of autoionization resonances in heavy elements atoms // *Com.Mod.Phys.D.: At.Mol.Phys.* –1985. –Vol.4. –P.169-184.
21. *Ivanova E.P.; Ivanov L.N.; Glushkov A.V.; Kramida A.E.* High order corrections in the relativistic perturbation theory with the model zeroth approximation, Mg-Like and Ne-Like Ions// *Phys. Scripta*. – 1985. – Vol.32. – P.513-522.
22. *Glushkov A.V., Ivanov L.N.* Radiation Decay of Atomic States: atomic residue and gauge non-invariant contributions // *Phys. Lett.A*. – 1992. – Vol.170(1). – P.33-36.
23. *Glushkov A.V.* Multiphoton spectroscopy of atoms and nuclei in a laser field: Relativistic energy approach and radiation atomic lines moments method // *Adv Quant Chem.(Elsevier)*. –2019. – Vol 78. – 253-285.
24. *Glushkov A.V.* Advanced Relativistic Energy Approach to Radiative Decay Processes in Multielectron Atoms and Multicharged Ions. In: *Nishikawa K., Maruani*

- J., Brändas E., Delgado-Barrio G., Piecuch P.* (eds) Quantum Systems in Chemistry and Physics. Progress in Theoretical Chemistry and Physics, (Springer, Dordrecht). – 2013. – Vol.26. – P.231-252.
25. *Glushkov A.V., Buyadzhii V.V., Svinarenko A.A., Ternovsky E.V.* Advanced Relativistic Energy Approach in Electron-Collisional Spectroscopy of Multicharged Ions in Plasmas. In: *Wang Y., Thachuk M., Krems R., Maruani J.* (eds) Concepts, Methods and Applications of Quantum Systems in Chemistry and Physics. Progress in Theor. Chem. and Phys. (Springer, Cham.). – 2018. – Vol 31. – P.55-69.
26. *Buyadzhii V.V., Ternovsky E.V., Glushkov A.V., Kuznetsova A.A.* Advanced Relativistic Energy Approach in Electron-Collisional and Radiative Spectroscopy of Ions in Plasmas// In: *Glushkov A.V., Khetselius O.Y., Maruani J., Brändas E.* (Eds) Advances in Methods and Applications of Quantum Systems in Chemistry, Physics, and Biology, Ser.: Progress in Theoretical Chemistry and Physics, Cham: Springer, 2021. – Vol.33. – P. 27-44.
27. *Svinarenko A.A., Khetselius O.Y., Florko T.A.* Quantum Geometry: Generalized version of an energy approach in scattering theory and its application to electron-collisional excitation of multicharged ions. Proc. Of The Intern. Geometry Centre. – February 2020. – Vol. 8(3-4). – P.86-91.
28. *Khetselius O.Yu.* Optimized Relativistic Many-Body Perturbation Theory Calculation of Wavelengths and Oscillator Strengths for Li-like Multicharged Ions // Advances in Quantum Chemistry (Elsevier). – 2019. – Vol.78. – P. 223-251
29. *Khetselius O.* Relativistic perturbation theory calculation of the hyperfine structure parameters for some heavy-element isotopes//Int. J. Quant.Chem. – 2009. – Vol. 109. – P.3330-3335.
30. *Khetselius O.* Relativistic calculation of the hyperfine structure parameters for heavy elements and laser detection of the heavy isotopes //Phys.Scr. – 2009. – Vol. 135. – P.014023
31. *Glushkov A.V., Ivanov L.N.,* DC Strong-Field Stark-Effect: consistent quantum-mechanical approach // J.Phys.B: At. Mol. Opt. Phys. – 1993. – Vol.26. – P. 379-386
32. *Ambrosov S., Ignatenko V., Korchevsky D., Kozlovskaya V.,* Sensing stochasticity of atomic systems in crossed electric and magnetic fields by analysis of level statistics //Sensor Electr. and Microsyst.Tech. – 2005. – №2. – P.19-23.
33. *Ambrosov S., Khetselius O., Ignatenko A.,* Wannier-Mott exciton and H, Rb atom in a DC electric field: Stark effect//Photoelectronics.–2008.–Vol.17.–P. 84-87.

Глушков О.В., Свинаренко А.А.

Релятивістська калібрувально-інваріантна теорія обчислення характеристик автоіонізаційних резонансів для атомних систем з урахуванням впливу плазмового середовища

Викладені теоретичні основи удосконаленої релятивістської калібрувально-інваріантної теорії для обчислення енергетичних та спектральних характеристик складних автоіонізаційних резонансів для атомних систем з одночасним, кількісно узгодженим розглядом складних релятивістських, міжелектронно-обмінно-кореляційних ефектів та ефектів плазмового середовища (зокрема, дебаєвських плазми). Підхід базується на поєднанні релятивістського енергетичного підходу (формалізм S -матриці Гелл-Манна та Лоу), релятивістської калібрувально-інваріантної багаточастинкової теорії збурень з оптимізованими наближеннями Дірака-Фока-Штурма та Дебая-Хюккеля з урахуванням впливу плазмового середовища і з можливим узагальненням на наявність додаткового зовнішнього електромагнітного поля. Фундаментальною перевагою представленої теорії є вибір оптимізованого нульового наближення Дірака-Фока-Штурма та застосування узгодженої процедури побудови одноквазічастинкового представлення (базису релятивістських хвильових функцій) відповідно до принципу калібрувальної інваріантності, зокрема, шляхом мінімізації калібрувально-неінваріантних внесків у радіаційні ширини атомних (іонних) рівнів за рахунок складних обмінно-кореляційних ефектів.

Ключові слова: *комплексні автоіонізаційні резонанси, релятивістський енергетичний підхід, релятивістська калібрувально-інваріантна багаточастинкова теорія збурень, міжелектронні обмінно-кореляційні ефекти та ефекти плазмового середовища*

УДК 530.313

Khetselius O.Y., Ignatenko A.V.

Odessa National Polytechnic University, Odessa

E-mail: ignatenkoav13@gmail.com

Chaos-geometric, neural networks and system analysis and modelling of chaotic pollution dynamics of the complex hydroecological systems

An advanced combined neural networks and chaos-geometric method for analysis, modeling, and forecasting of the chaotic pollution dynamics of complex hydroecological systems is presented. The method is based on the use of advanced methods of the theory of chaos and dynamic systems for the analysis of time series of pollutants concentrations. The general approach includes the Gottwald-Melbourne test, the correlation integral method, fractal and multifractal formalism, average mutual information, false nearest neighbours, surrogate data algorithms, analysis on the basis of the Lyapunov's exponents, Kolmogorov entropy, nonlinear forecast models based on algorithms of optimized predicted trajectories, neural networks modelling. As an illustrative example, a chaotic dynamics of the nitrates concentrations in the Small Carpathians river's watersheds in the Earthen Slovakia during 1969-1996 years is considered. The data of calculations of the dynamical and topological invariants are presented.

Key words: *complex hydroecological systems, chaotic pollution dynamics, chaos-geometric approach, dynamical and topological invariants*

Introduction. In the modern theory of geo-environmental systems [1-5], the problem of studying a quantitative pollution dynamics is one of the most important and fundamental problems. The most models are currently used to assess the state (and forecast) of environmental pollution at the present time using deterministic models or by simplifying them based on simple statistical regressions. The success of these models, however, is limited by their inability to describe the nonlinear characteristics of the behavior of pollutant concentrations, as well as the lack of understanding of the physical and chemical processes involved [1-5].

Although the use of chaos theory methods imposes certain fundamental limitations on long-term forecasts, however, as has been shown in a number of the works (e.g., [3-11] and Refs. therein), these methods can be successfully applied for short-term or medium-term forecasts. These works proved that nonlinear methods of chaos theory and dynamic systems can be applied with satisfactory accuracy for analysis, modelling and forecasting of the temporal dynamics of atmospheric pollutant concentrations [3-5]). This opens up very attractive prospects for using the same methods in studying the dynamics of pollution of other ecological and hydrological systems.

In this work we present some advanced data of study of the temporal dynamics of changes in the nitrates concentrations in the watersheds of the Little Carpathians using a generalized chaos-geometric and neural networks approach. A chaotic behavior in the time series of the nitrate concentrations is investigated.

Theoretical method. Our approach to modeling the chaotic dynamics of complex environmental systems is based on the chaos -geometric and neural networks

methods. As the methods have been in details considered in the previous papers (e.g. [3-20]), here we are limited only by the key points.

In general, the chaos-geometric approach includes using a combined set of such non-linear analysis, dynamical systems and a chaos theory methods as the Gottwald-Melbourne test, the correlation integral method, algorithms of average mutual information, false nearest neighbors, surrogate data, methods of analysis based on the Lyapunov's exponents, Kolmogorov entropy, power spectrum, nonlinear prediction models, based on algorithms of optimized predicted trajectories, B-spline approximations, neural network simulation algorithms etc (e.g.[3-12]).

The main stages of a chaos-geometric (combined with neural networks technology) to analysis, processing and forecasting data of the hydroecological system pollutants dynamics are follows:

- i. General qualitative analysis (in terms of ordinary differential equations or the Arnold analysis) of the hydroecological system pollutants dynamics; modeling the spatial and temporal structure of the fields of concentrations of impurities in the hydroecological system;
- ii. Application of different chaos-geometric tests on the presence of chaotic elements, functions and modes in a system; the Gottwald-Melbourne test etc;
- iii. Fractal and quantum geometry of a phase space (choice of time delay, determination of embedding dimension by methods of correlation dimension algorithm and false nearest neighbors algorithm);
- iv. Analysis and computing the dynamic and topological invariants of a chaotic system and nonlinear forecasting of a temporal (spatial) evolution of system dynamics.

The key points of the whole approach are reflected in the flowchart in Table 1.

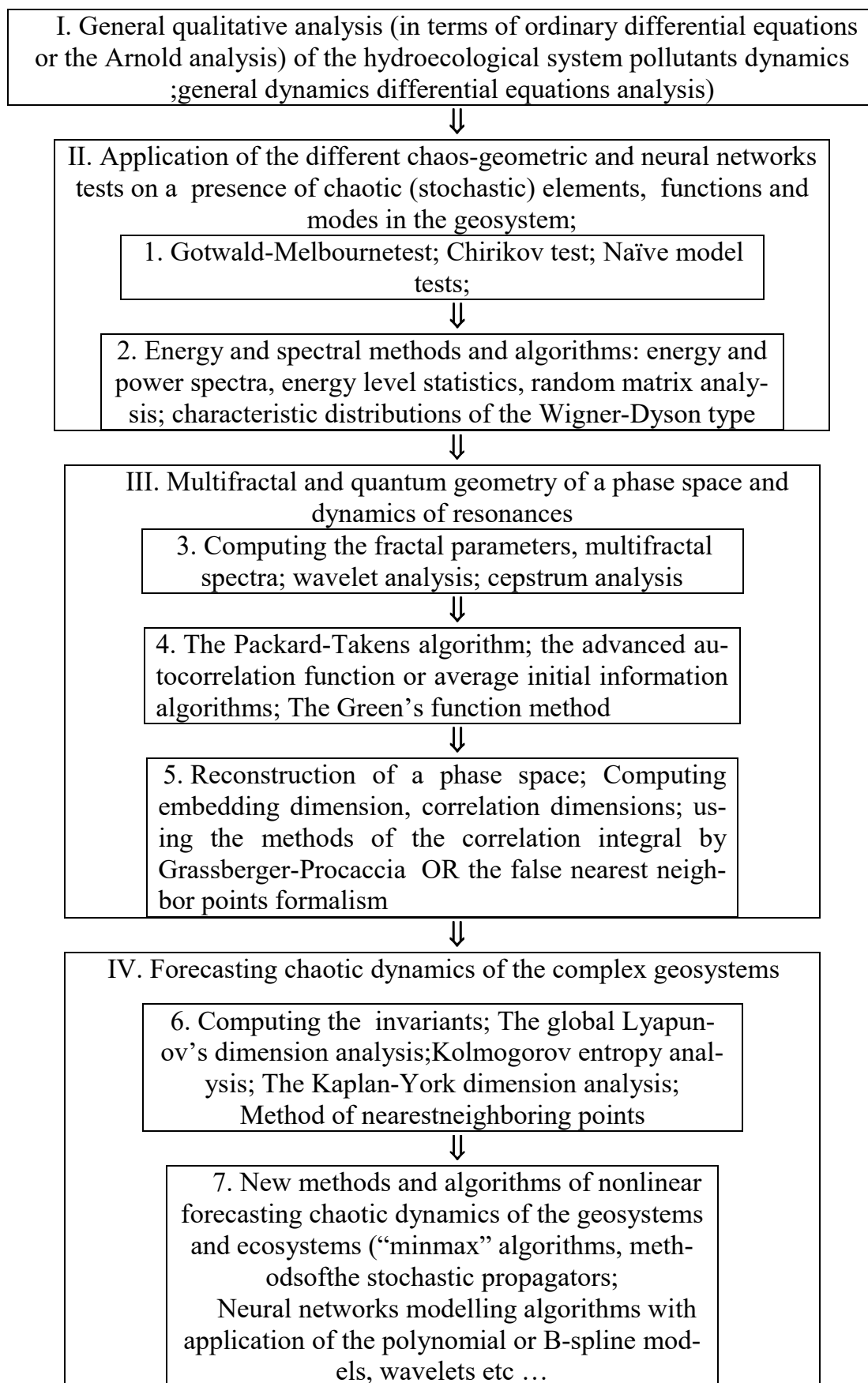
The fundamental ideas of the combined chaos-geometric (plus differential equations one and the Arnold analysis) approach to modelling, processing and prediction of chaotic dynamics are ideologically reduced to reproduction (and reconstruction) of a phase space of the geosystems, prediction of the temporal evolution of the main parameters of a system. From the viewpoint of mathematical modelling it is a question of consideration of unambiguous representations of a kind:

$$F_{i+1} = G(F_i), \quad (1)$$

where $F \in \mathbf{R}^D$ – is the state vector, D is the dimension, i – discrete time, G is the D -dimensional mapping. To implement the ideology of simulation of a compact geometric attractor and the use of chaos-cybernetic algorithm of predicted phase trajectories of the system to restore the phase space of the system, it is possible to use several concepts, first, the concept of average mutual information, and secondly, the concept of using the properties of the corresponding linear autocorrelation function (see Table 1).

The master task of mathematical modeling is to determine the corresponding embedding dimension and to reconstruct a Euclidean space R^d large enough so that the set of points d_A can be unfolded without ambiguity [12, 14, 18, 29]. In accordance with the embedding theorem, the embedding dimension, d_E , must be greater, or at least equal, than a dimension of attractor, d_A , i.e. $d_E > d_A$.

Table 1. Flowchart of the combined chaos-geometric and neural networks (plus differential equations one and the Arnold analysis) approach to modelling, processing and prediction of chaotic dynamics of the hydroecological systems



In order to reconstruct the corresponding attractor dimension (e.g., [3,5-8]) one could use two main standard approaches. The first approach is the well-known correlation integral analysis (e.g. [9]), which is one of the widely used techniques to investigate the signatures of chaos in a time series. The method introduces the correlation integral, $C(r)$, to distinguish between chaotic and stochastic systems. To compute the correlation integral, the standard algorithm by Grassberger-Procaccia [9] is usually used. The problem is reduced to computing the next quantity:

$$C(r) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{2}{N(n-1)} \sum_{\substack{i < j \\ 1 \leq i < j \leq N}} H\left(r - \|y_i - y_j\|\right), \quad (2)$$

where H is the Heaviside step function with $H(u) = 1$ for $u > 0$ and $H(u) = 0$ for $u \leq 0$, r is the radius of sphere centered on y_i or y_j , and N is the number of data measurements.

One of the principally important points of the whole approach to modeling and forecasting chaotic dynamics of the geosystems is computing the topological and dynamical invariants [3-12]. The latter include, in particular, local and global Lyapunov's dimensions or Lyapunov's exponents. It is worth to remind the classical definition of the Lyapunov's exponents through the logarithms of absolute values of eigenvalues of linearized dynamics focused on the attractor, more precisely:

$$\lambda = \lim_{\substack{t \rightarrow \infty \\ d(0) \rightarrow 0}} \left(\frac{1}{t} \right) \log_2 \left[\frac{d(t)}{d(0)} \right], \quad d(t) = \left[\sum_{i=1}^n \delta F_i^2(t) \right]^{1/2} \quad (3)$$

Here, the norm determines the degree of divergence of two adjacent trajectories, that is, the master trajectory and the adjacent trajectory with initial conditions $S(0) + \delta S(0)$ ($S = F$). It is important to note that the negative dimensions indicate the local average compression rate and the positive ones indicate the expansion one. The Lyapunov's exponents are independent of the initial conditions, and do comprise an invariant measure of attractor. Usually, the computing of the Lyapunov's exponents allows quickly determine whether the system is chaotic or not.

In fact, if one manages to derive the whole spectrum of the Lyapunov's exponents, other invariants and parameters of the system (i.e. Kolmogorov entropy (K_{ent}) as well as an average predictability) can be calculated. The Kolmogorov entropy K_{ent} , which, according to definition, measures the average rate at which information about the state is lost with time. Numerically, the Kolmogorov entropy can be determined as the sum of the positive Lyapunov's exponents. The estimate of the dimension of the attractor is provided by the Kaplan and York conjecture:

$$d_L = j + \frac{\sum_{\alpha=1}^j \lambda_{\alpha}}{|\lambda_{j+1}|}, \quad (4)$$

where j is such that $\sum_{\alpha=1}^j \lambda_{\alpha} > 0$ and $\sum_{\alpha=1}^j \lambda_{\alpha} < 0$, and the Lyapunov's exponents λ_{α} are taken in descending order. It should be noted that there are several algorithms for computing a spectrum of the Lyapunov's exponents, among which the most common

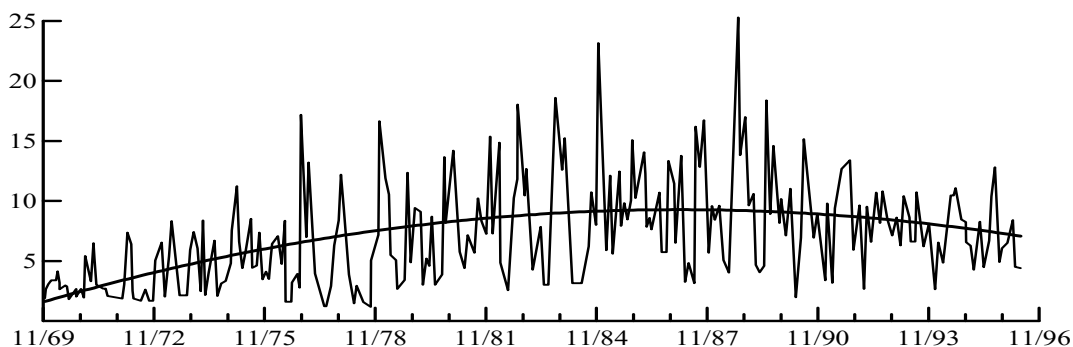


Fig. 1. Monthly average nitrate concentrations (mg l-1) in the Ondava River basin at Stropkov for the hydrological years 1968/69 - 1995/96

is the method based on the Jacobian mapping. The detailed information about the cited characteristics as well as the details of the main computational algorithms to determine the topological and dynamical invariants can be found in Refs. [3-20]). All calculations are performed with using “Geomath”, “ScanPoints” PC computational codes [3,5,12].

Some results and conclusion. The advanced chaos-geometric approach has been applied to modelling and forecasting of the temporal dynamics of fluctuations of the nitrates concentrations in the Small Carpathians river’s watersheds in the Eastern Slovakia during 1969-1996 years. As starting data, the detailed data sets of empirical observations have been used for several watersheds in the Small Carpathians region, which were carried out by employees of the Institute of Hydrology of the Slovak Academy of Sciences [1]. Sampling for nitrates at these stations was carried out twice a month during 1991-95. Chemical nitrogen compounds mainly arise from industrial and natural fertilizers, industrial and wastewater and NO_x emissions from internal combustion engines and transport. Nitrates are characterized by significant seasonal variability, with their highest values occurring during snowmelt in spring.

As a typical example, Fig. 1 shows the average monthly nitrate concentrations at the Ondava: Stropkov point. According to data [1], until approximately 1988-89 nitrate concentrations increased, reaching a maximum of ~ 25 mg l-1 in the spring of 1989, which was associated with the increasing use of nitrogen fertilizers from year to year, after which agriculture became less intensive, causing a decrease in nitrate concentrations.

Below we shortly present the data of numerical experiments on the restoration of the embedding dimension (d_E), using the method of correlation integral and the algorithm of false nearest neighboring points. In order to calculate the correlation dimension d_2 it one should calculate the correlation integrals $C(r)$ for different embedding dimensions. The correlation dimension of the attractor (d_A) is defined as the value of the correlation dimension, in which it does not change as the embedding dimension increases. Table 1 summarizes all the results for the recovery of attractors, as well as the calculational data for the K chaotic index (K_{ch}) and different dynamical and topological invariants (time delay τ , correlation dimension (d_2), embedding space dimension (d_E), Lyapunov’s exponent (λ_1), Kolmogorov entropy (K_{ent}), Kaplan-York di-

Table 1. Calculational data for the chaotic index (K_{ch}) and different dynamical and topological invariants: time delay τ , correlation dimension (d_2), embedding space dimension (d_E), Lyapunov exponent (λ_i), Kolmogorov entropy (K_{ent}), Kaplan-York dimension (d_L), predictability limit (Pr_{max}) for the for nitrate concentrations in the catchments of the Little Carpathians

Watershed (Point)	τ	d_2	d_E	d_L	Pr_{max}	K
Ondava (Stropkov)	9	5.31	6	4.11	8	0.68
Vydrlica (C.Most)	19	5.21	6	5.01	12	0.71
Gidra (Main)	16	5.13	6	5.87	14	0.82
Gidra (Pila)	20	5.82	6	5.17	12	0.75
Ladomirka (Svidnik)	10	3.88	4	3.12	7	0.71
Ondava (Svidnik)	10	3.65	4	3.27	7	0.80
Babie (Olsavka)	8	4.89	5	4.46	8	0.69

mension (d_L), etc for the for nitrate concentrations in the catchments of the Little Carpathians.

In the case considered, the values of the chaos parameter K in all cases exceed 0.68, that is, the considered time series are subject to the influence of chaotic dynamics. The analysis of the dynamical and topological invariants shows that, for example, the resulting Kaplan- York dimension is very close to the correlation dimension. The analysis on the basis of the Lyapunov exponents as well as the other dynamical and topological invariants indicates on a pronounced chaotic dynamics of the corresponding time series.

To conclude, an advanced version of the chaos-geometric method is adapted for modelling the chaotic dynamics of the nitrates concentrations in the Small Carpathians river's watersheds in the Earthen Slovakia during 1969-1996 years using such chaos theory methods as the Gottwald-Melbourne test, the correlation integral method, the algorithms of average mutual information, false nearest neighbors, surrogate data, methods of analysis based on the Lyapunov's exponents, Kolmogorov entropy, etc.

References

1. *Hastings A.M., Hom C., Ellner S, Turchin P., Godfray Y.* Chaos in ecology: is Mother Nature a strange attractor? // *Ann. Rev. Ecol. Syst.* – 1993. – Vol.24. – P.1-33.
2. *Pekarova P., Miklanek P., Konicek A., Pekar J.* Water quality in experimental basins. National Report 1999 of the UNESCO. // *Project 1.1.-Intern.Water Systems*, 1999. – P. 1-98.
3. *Glushkov, A.V.* Methods of a chaos theory. – Astroprint, Odessa, 2012.
4. *Khetselius, O.Yu.*: Forecasting evolutionary dynamics of chaotic systems using advanced non-linear prediction method. In: *Awrejcewicz, J., Kazmierczak, M., Olejnik, P., Mrozowski J.* (eds.) // *Dynamical Systems Applications*. – Lodz Univ. Press., Lodz (Poland), 2013. – T.2, – pp. 145–152.
5. *Glushkov A.V., Svinarenko A.A., Khetselius O.Y.*, Modeling an ecological state of environment with accounting radioactive contamination, radionuclides transfer. – Odessa: TES, 2019.
6. *Gottwald G.A., Melbourne I.*, A new test for chaos in deterministic systems// *Proc. Roy.*

- Soc. London. Ser.A: Math.-Phys. Sci. – 2004. – Vol. 460. – P. 603–611.
7. *Kennel M., Brown R., Abarbanel H.*, Determining embedding dimension for phase-space reconstruction using a geometrical construction // *Phys.Rev.A.* – 1992. – Vol. 45. – P.3403-3411.
8. *Packard N.H., Crutchfield J.P., Farmer J.D., Shaw R.S.*, Geometry from a time series// *Phys. Rev. Lett.* – 1980. – Vol. 45. – P. 712–716.
9. *Grassberger P., Procaccia I.*, Measuring the strangeness of strange attractors// *Physica D.* – 1983. – Vol. 9. – P. 189–208.
10. *Schreiber T.* Interdisciplinary application of nonlinear time series methods // *Phys. Rep.* – 1999. – Vol.308. – P. 1 – 64.
11. *Sano M., Sawada Y.*, Measurement of the Lyapunov spectrum from a chaotic time series // *Phys. Rev. Lett.* – 1985. – Vol. 55. – P. 1082–1085.
12. *Glushkov A.V., Khetselius O.Y., Stepanenko S.M., Ternovsky E.V.* Chaos, Bifurcations and Strange Attractors in Environmental Radioactivity Dynamics of Some Geosystems. // In: *Awrejcewicz J.* (ed) *Perspectives in Dynamical Systems II: Mathematical and Numerical Approaches.* Series: Springer Proceedings in Mathematics & Statistics. – 2021. – Vol. 363. – P.79-88 (Springer, Cham).
13. *Glushkov A., Khetselius O., Brusentseva S., Duborez A.* Modeling chaotic dynamics of complex systems with using chaos theory, geometric attractors, quantum neural networks // *Proc Int. Geom. Center.* – 2014. – Vol.7(3). – P.87-94.
14. *Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Agayar E.V., Buyadzhi V.V., Romanova A.V., Mansarliysky V.F.* Modelling dynamics of hydroecological system ventilation and industrial city's air pollution analysis / New approach. *IOP Conf. Series: Earth and Environm. Sci.*, 2017. – Vol. 92. – P.012014.
15. *Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Bunyakova Yu.Ya., Prepelitsa G.P., Solyanikova E.P., Serga E.N.* Non-linear prediction method in short-range forecast of atmospheric pollutants: low-dimensional chaos / In: *Dynamical Systems. Theory and Applications.* – LIF111. Lodz Univ. Press., Lodz (Poland), 2011.
16. *Glushkov A.V., Prepelitsa G.P., Svinarenko A.A., Zaichko P.A.* Studying interaction dynamics of the non-linear vibrational systems within non-linear prediction method (application to quantum autogenerators) / In: *Awrejcewicz, J., Kazmierczak, M., Olejnik, P., Mrozowski J.* (eds.) *Dynamical Systems Theory.* – Lodz Univ. Press., Lodz (Poland), 2013. – T.1. – pp. 467–477.
17. *Glushkov, A.V., Svinarenko, A.A., Loboda, A.V.*: Theory of neural networks on basis of photon echo and its program realization. TEC, Odessa (2003).
18. *Glushkov A.V., Prepelitsa G.P., Svinarenko A.A., Khetselius O.Y.*, Geometry of Chaos 1: Theoretical foundations of a consistent combined approach// *Proc. of Intern. Geometry Center.*-2013.-Vol.6(1).-P.67-79
19. *Glushkov A.V., Ignatenko A.V., Kuznetsova A.V., et al* Nonlinear Dynamics of Atomic and Molecular Systems in an Electromagnetic Field: Deterministic Chaos and Strange Attractors // In: *Perspectives in Dynamical Systems II: Mathematical and Numerical Approaches* Series: Springer Proceedings in Mathematics & Statistics, Cham: Springer. – 2021. – Vol.363. – P.111-120;
20. *Ignatenko A., Buyadzhi A., Buyadzhi V., Kuznetsova, A., et al* Nonlinear chaotic dynamics of quantum systems: molecules in an electromagnetic field // *Advances in Quant Chem.* – 2019. – Vol.78. – P.149-170.

Хецеліус О.Ю., Ігнатенко Г.В.

**Хаос-геометричний, нейронно-мережевий та системний аналіз
і моделювання хаотичної динаміки забруднення складних
гідроекологічних систем**

АНОТАЦІЯ

Представлено вдосконалений комбінований хаос-геометричний та нейронно-мережевий підхід до аналізу, моделювання та прогнозування динаміки хаотичного забруднення складних гідроекологічних систем. Метод заснований на використанні оптимізованих методів теорії хаосу та динамічних систем для аналізу часових рядів концентрацій забруднюючих речовин. Зокрема, підхід комбіновано використовує критерій Готвальда-Мельбуерна, метод кореляційного інтегралу, мультифрактальний формалізм, алгоритми середньої взаємної інформації, помилкових найближчих сусідів, сурогатних даних, аналіз на основі показників Ляпунова, ентропії Колмогорова, а також нелінійні моделі прогнозу. Як наочний приклад, розглянуто хаотичну динаміку концентрацій нітратів у вододілах річок Малих Карпат (Словаччина) протягом 1969-1996 років та наведені дані обчислень динамічних та топологічних інваріантів.

Ключові слова: складні гідроекологічні системи, хаотична динаміка процесу забруднення, хаос-геометричний підхід, динамічні та топологічні інваріанти.

ЛИСТИ В РЕДАКЦІЮ

УДК 538.95

Чечко В.Є., Гоцульський В.Я.

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,

E-mail: AstandPPWT@ukr.net

До статті «Кластеризація водних розчинів етанолу. Якісний підхід» [Фізика аеродисперсних систем. 2022 р., Т. 60, с. 71–78]

Корекція даних щодо густини чистих компонентів (води та етанолу) при температурах 45 °С і 50 °С, які були використані в статті "Кластеризація водних розчинів етанолу. Якісний підхід" (Фізика аеродисперсних систем, 2022, Т. 60, С. 71-78), дозволила отримати точнішу концентраційну та температурну поведінку контракції водних розчинів етанолу при цих температурах. Це підтвердило зменшення впливу водневих зв'язків на волюметричні властивості розчинів зі зростанням температури.

Ключові слова: розчини, вода, етанол, кластери, особлива точка.

Стаття [1] присвячена якісному аналізу процесів кластеризації у водних розчинах етанолу. Кластеризація розчинів зумовлена виникненням водневих зв'язків між молекулами води та спирту (вода-спирт). Енергія цих зв'язків перевищує енергію зв'язків між молекулами чистих компонентів розчину (вода-вода і спирт-спирт). Згідно з роботою [2], при досягненні температури близько 42 °С і подальшому її підвищенні вплив водневих зв'язків на властивості води зменшується. У випадку розчинів це проявляється в тенденції до зростання надлишкового об'єму та контракції розчинів до нуля.

У [1] наведені результати розрахунків контракції водних розчинів етанолу. Дані щодо контракції за температур 0 °С і 40 °С отримані у [3] (див. рис. 1, залежності 1 і 2). Для розрахунків контракції розчинів за температур 45 та 50 °С були використані дані з [4]. Результати розрахунку контракції показали, що для концентраційної залежності характерно:

- при концентрації $x_p=0.074$ (особлива точка розчину вода-етанол) величини контракції розташовані нижче за особливу точку [3];
- зі зростанням температури абсолютна величина контракції збільшується.

Ця поведінка контракції зі зростанням температури свідчить про подальше стиснення розчину порівняно з ідеальним розчином. Однак зі зростанням температури вплив водневих зв'язків зменшується через скорочення частки молекул, кінетична енергія яких є нижчою за енергію міжмолекулярної взаємодії вода-етанол. У результаті контракція розчину прагне до нуля.

Корекція даних густини води та етанолу для температур 45 °С і 50 °С на основі даних з [4], доповнена даними з [5], призвела до зменшення значень контракції. При концентрації $x_p=0.074$ залежності розташовані вище за особливу точку. Проте спостерігається перетин цих залежностей на графіках, що відпові-

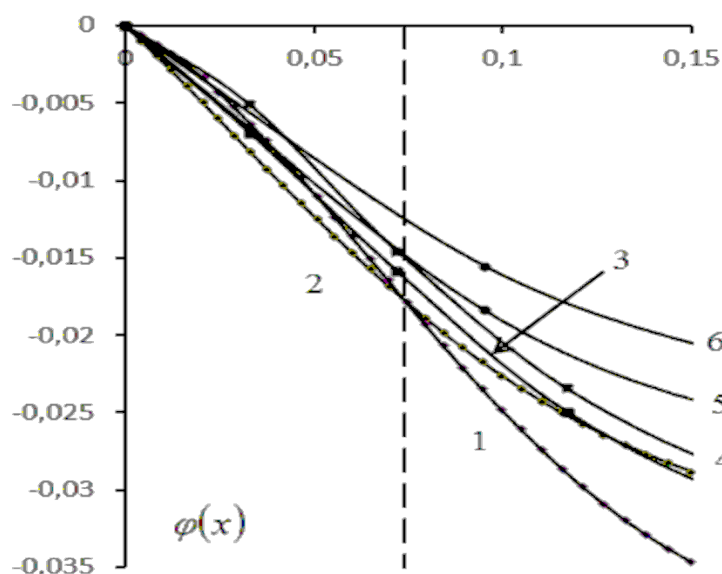


Рис. 1. Концентраційні залежності контракції водних розчинів етанолу для різних температур у інтервалі концентрацій $0 \div 0.15$ мольних часток етанолу. Залежності 1 – 0°C , 2 – 40°C – отримано з [3]. Дані для розрахунку з відповідною корекцією густини чистих компонентів розчину: 3 – 45°C і 4 – 50°C [4], 5 – 45°C і 6 – 50°C [6]. Вертикальна штрихова лінія відповідає особливій точці розчину – 0.074 мольної частки етанолу.

дають нижчим температурам (див. залежності 3 і 4 на рис. 1). Можливо, причиною цього є похибки в експериментальних даних [4].

Для порівняння з цими даними були використані значення густини за тими самими температурами, отримані з роботи [6] (див. залежності 5 і 6 на рис. 1). На жаль, при концентраціях менших за 0.095 розрахунки не виконувалися через відсутність даних у цьому інтервалі. Однак навіть у цьому випадку можна зробити наступні висновки:

- при концентрації x_p концентраційні залежності контракції розташовані вище за особливу точку;
- зі зростанням температури абсолютна величина контракції зменшується;
- для концентрацій більших за x_p (праворуч від особливої точки) відсутні перетини залежностей контракції, що відповідають різним температурам.

Ця концентраційна та температурна поведінка контракції відповідає природі явища, що розглядається. Температурну поведінку контракції при концентраціях менших за x_p (ліворуч від особливої точки) можна пояснити так: зі зростанням температури частка мономерів чистих компонентів (вода-вода і спирт-спирт) зменшується, що призводить до зростання частки кластеризованого компоненту розчину, спричиняючи стиснення розчину порівняно з ідеальним розчином. Цей процес спостерігається до певної температури, розташованої в інтервалі від 40°C до 45°C . Подальше підвищення температури призводить до руйнування кластерів, що спричиняє зменшення контракції і перетин залежностей контракції для різних температур.

Висновки. При температурах вище 40°C ступінь кластеризації розчину зменшується через зниження впливу водневих зв'язків на об'ємні властивості

розчинів. Це проявляється в тому, що концентраційна залежність контракції за цих температур не перетинає особливу точку, а розташована вище за неї.

Література:

1. Чечко В.Є., Гоцульський В.Я. Кластеризація водних розчинів етанолу // Якісний підхід // Фізика аеродисперсних систем. – 2022. – Т. 60. – Р. 71-78. <https://doi.org/10.18524/0367-1631.2022.60.267061>.
2. Булавин Л.А., Маломуж Н.П. Динамический фазовый переход в воде как важнейший фактор провоцирования денатурации белков в теплокровных организмах // Физика живого. – 2010. – Т. 18. – С. 16-22.
3. Chechko V.E., Gotsulsky V.Ya., Malomuzh M.P. Peculiar points in the phase diagram of the water-alcohol solutions // Condensed Matter Physics. – 2013. – V. 16(2). – P. 23006: 1–9. <https://doi.org/10.5488/CMP.16.23006>.
4. Khattab I.S., Bandarkar F., Fakhree M.A.A., Jouyban A. Density, viscosity, and surface tension of water+ethanol mixtures from 293 to 323K // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2012. – V. 29. – P. 812–817. <https://doi.org/10.1007/s11814-011-0239-6>.
5. Alexandrov A.A., Trachtengerts M.S. Density of water at normal atmospheric pressure and temperatures from - 20 to 150 °C // Proceeding of 8 International conference on the properties of water and steam, September 23-27, 1974. – Ciens, France. – 1975. – V. 1. – P. 592-601.
6. Kabir M.H., Motin M.A., Huque M.E. Densities and excess molar volumes of Methanol, Ethanol and N-Propanol in pure Water and in Water + Surf Excel solutions at different temperatures // Physics and Chemistry of Liquids. – 2004. – V. 42(3). – P. 279–290. <https://doi.org/10.1080/0031910042000205346>.

Chechko V.E., Gotsulskyi V.Ya.

To the article "Clustering of aqueous solutions of ethanol. Qualitative approach" [Physics of aerosol systems. 2022, Vol. 60, p. 71–78]

SUMMARY

Correction of the density data of pure components (water and ethanol) at temperatures of 45 °C and 50 °C, as utilized in the study titled "Clustering of Aqueous Solutions of Ethanol: A Qualitative Approach" [Physics of Aerosol Systems. 2022, Vol. 60, P. 71-78], facilitated obtaining accurate concentric and temperature-dependent behaviors of contraction in aqueous ethanol solutions at these temperatures. This validation confirmed the diminishing influence of hydrogen bonds on the volumetric properties of solutions as temperature increases.

Keywords: solutions, water, ethanol, clusters, singular point.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

<i>Алтоіз Б.А.</i>	32	<i>Тимофієнко К.В.</i>	150
<i>Бекшаєв О. Я.</i>	104	<i>Фудулей Н.</i>	58
<i>Благодаренко Л.Ю.</i>	8	<i>Хецеліус О.Ю.</i>	168
<i>Борисов В.О.</i>	48	<i>Хома Р.Є.</i>	120
<i>Герасимов О.І.</i>	130	<i>Хорольський О.</i>	58
<i>Глауберман М.А.</i>	15	<i>Черненко О. С.</i>	86, 150
<i>Глушков О.В.</i>	159	<i>Чечко В.Є.</i>	32, 176
<i>Горліченко А.В.</i>	97, 150	<i>Шумський О.А.</i>	48
<i>Гоцульский В.Я.</i>	176	<i>Шут А.М.</i>	8
<i>Дем'яненко Ю.І.</i>	15		
<i>Дойков Д.Н.</i>	111		
<i>Дойков М.Д.</i>	111		
<i>Єфіменко О.П.</i>	120		
<i>Желєзний В.П.</i>	48		
<i>Іванов М.О.</i>	86, 150		
<i>Івченко Д.О.</i>	48		
<i>Ігнатенко Г.В.</i>	176		
<i>Калінчак В.В.</i>	86		
<i>Квасницький Б.А.</i>	48		
<i>Кіро С.А.</i>	120		
<i>Копійка О.К.</i>	86, 97		
<i>Курятников В.В.</i>	130		
<i>Лисенков Е.А.</i>	23		
<i>Орловська С.Г.</i>	62		
<i>Полєтаєв М. І.</i>	72		
<i>Рокицький М.О.</i>	8		
<i>Савін М В.</i>	40		
<i>Свинаренко А.А.</i>	159		
<i>Січкарь Т.Г.</i>	8		

NAME INDEX

<i>Altoiz B.A.</i>	40	<i>Rokytskyi M.O.</i>	8
<i>Bekshaev A. Y.</i>	104	<i>Savin N.V.</i>	40
<i>Blagodarenko L.Yu.</i>	8	<i>Shumskyi O.A.</i>	48
<i>Borisov V.O.</i>	48	<i>Shut A.M.</i>	8
<i>Chechko V.E.</i>	32, 176	<i>Sichkar T.G.</i>	8
<i>Chernenko O.S.</i>	86, 150	<i>Svinarenko A.A.</i>	159
<i>Demyanenko Y.I.</i>	15	<i>Timofienko K.V.</i>	150
<i>Doikov D.N.</i>	111	<i>Yefimenko O.P.</i>	120
<i>Doikov M.D..</i>	111	<i>Zheleznyi V.P.</i>	48
<i>Fuduley N.O.</i>	58		
<i>Gerasymov O.I.</i>	120		
<i>Glauberman M.A.</i>	15		
<i>Glushkov A.V.</i>	159		
<i>Gorlichenko A.N.</i>	97, 150		
<i>Gotsulskyi V.Ya.</i>	176		
<i>Ignatenko A.V.</i>	168		
<i>Ivanov M.O.</i>	86, 150		
<i>Ivchenko D.O.</i>	48		
<i>Kalinchak V.V.</i>	86		
<i>Khetselius O.Y.</i>	168		
<i>Khoma R.E.</i>	120		
<i>Khorolskyi O.V.</i>	58		
<i>Kiro S.A.</i>	120		
<i>Kopiyka O.K.</i>	86, 97		
<i>Kuriatnykov V.V.</i>	130		
<i>Kvasnytskyi B.A.</i>	48		
<i>Lysenkov E.A.</i>	23		
<i>Orlovska S.G.</i>	62		
<i>Poletaev N. I.</i>	72		

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ СТАТЕЙ

1. У науковому збірнику публікуються статті з оригінальними результатами наукових досліджень з тематики:

- випаровування, конденсація, коагуляція і електрична зарядка аерозолів, механізми їх утворення і переносу;
- горіння аеродисперсних систем;
- тепломасообмін і газодинамічні явища в дисперсних системах при фазових і хімічних перетвореннях;
- низькотемпературна плазма з конденсованою дисперсною фазою.

2. Статті з результатами досліджень, виконаними в організаціях, подаються з дозволом цієї організації на публікацію і супровідним листом. Рукопис підписується авторами (автором). На окремому листі необхідно вказати прізвище, ім'я, по батькові, місце роботи, посаду, контактні телефони і адреси (електронний і поштовий).

3. Текст статей представляється в двох екземплярах на українській, російській або англійській мові з двома анотаціями на двох (з трьох вказаних) мовах, відмінних від мови оригіналу статті і електронним файлом на електронну адресу редакції. Файл створюється в Word і повинен містити текст статті, анотацію і рисунки. Назва файлу утворюється від прізвища першого автора.

4. Статті проходять наукове рецензування. У разі негативної рецензії стаття присилається на доопрацювання або відхиляється.

Оформлення статті

Матеріал статті повинен бути викладений в такій послідовності:

- 1) номер УДК;
- 2) ініціали і прізвища авторів;
- 3) назва організації (й), що представляє (ють) статтю (якщо організацій більше, ніж одна, після прізвища кожного автора ставиться знак виноски (1, 2 і т. д.), а нижче указуються всі організації, назви міст, електронна пошта одного з авторів;
- 4) назва статті;
- 5) анотація;
- 6) текст статті;
- 7) література;
- 8) анотації на 2-х згаданих вище мовах, відмінних від мови оригіналу статті, з прізвищами і ініціалами авторів і назвою статті.

Об'єм статті, включаючи рисунки, літературу, анотації, не повинен перевищувати 10 сторінок тексту, надрукованого на комп'ютері через 1 інтервал (з розміром букв 14 pt). Поля: ліве – 20 мм, праве 20 мм, вверху 20 мм, внизу 20 мм. Назва статті, прізвища авторів і назва організацій друкуються буквами, розміром 14 pt з міжрядковою відстанню між УДК, назвою статті і прізвищами авторів 1.5 інтервалу.

Анотації: кожна публікація **не англійською мовою** супроводжується **анотацією англійською мовою** обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова. Кожна публікація **не українською мовою** супроводжується також **анотацією українською мовою** обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова.

Формули: Набираються шрифтом розміру 14 пунктів. Розміри формул однакові по всьому тексту. Слід уникати індексів у індексів і ступенів у ступенів. Застосовується скрізна нумерація формул: (1), (2) і так далі. Грецькі букви та позначення хімічних формул завжди прямі. Вектори і матриці набирати напівжирним прямим шрифтом (стрілка над вектором не використовується). Індеси (латинські букви) у фор-

мулах набираються курсивом, за винятком скорочень слів типу *min*, *max*, *eff*, а також нуля, які набирається прямим шрифтом. Прямим шрифтом набираються також функції, наприклад $\sin 2x$, $\cos \omega t$ і так далі.

Таблиці. Таблиці нумерують тільки в тому випадку, якщо їх більше однієї. Відступ до таблиці і після неї – 2 інтервали. При необхідності таблиці можуть мати заголовок і примітку.

Ілюстрації. Ілюстрації виконуються по ходу викладення тексту статті по мірі їх згадки в тексті в *rex* форматі або іншому поширеному форматі. Під рисунком друкується відповідний підпис. Написи, що ускладнюють сприйняття рисунку, замінювати цифровими або буквеними позначеннями і переносити в текст статті або в підпис під рисунком. Всі позначення на рисунку повинні відповідати позначенням в тексті. Нумерацію кривих на рисунку вести зверху вниз, зліва направо. Розмір рисунка повинен бути не менше 50x50 мм і не більше 100x100 мм.

Література. Після тексту статті через 2 інтервали друкується список літературних джерел, використаних в статті, на мові оригіналу за зразком:

Книги:

1. *Бабий В.И., Куваев Ю.Ф.* Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 206с.
2. Основы практической теории горения: учебное пособие для вузов // *В.В. Померанцев, К.М. Арефьев, Д.Б. Ахметов и др.* // под ред. Померанцева. – Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 312с.

Статті:

- a. *Асланов С.К., Конейка П.И.* Об особенностях моделей детонационного спина в различных горючих средах. // Физика аэродисперсных систем. – 1971. – Вып. 5. – С.92-100.
- b. *Флорко А.В., Золотко А.Н., Каминская Н.В., Шевчук В.Г.* Спектральные исследования горения частицы магния // Физика горения и взрыва. – 1982. – Т.18, №1. – С.17-22.
- c. *Калинчук В.В.* Тепломассообмен и кинетика химических реакций углеродной частицы с газами // Вісник Одеськ. держ. ун-ту. Сер.: фіз.-мат. науки. – 1999. – Т.4, вип..4. – С.12-16.
- d. *Zatovsky A.V., Zvelindovsky A.V.* Hydrodynamic fluctuations of a liquid with anisotropic molecules // Physica A. – 2001. – V.298. – P. 237-254.

Тези:

1. *Стручаев А.И., Стручаев Н.И.* Оценка среднего размера жировых шариков гомогенизированного молока // Дисперсные системы. XX научная конференция стран СНГ, 23-27 сент. 2002 г., Одесса, Украина / Тез. докл. – Одесса: Астропринт, 2002. – С.252-253.
2. *Suslov A.V., Semenov K.I.* Interaction of high-temperature monodispersed metal particles with gases // Abstr. Of 14th Annual meeting of the American Association for aerosol research. – Pittsburgh, USA. – 1995. – P.37.

Анотація, передуюча тексту статті, пишеться на мові статті одним абзацом, розміром букв 12 pt, об'ємом 6–10 рядків. Анотації на інших мовах до тексту статті надаються після списку літератури. Анотаціям передують прізвища і ініціали авторів і назва статті. Після слова “АНОТАЦІЯ” або “SUMMARY” з абзаца друкується текст анотації.

RULES FOR AUTHORS

Focus and scope:

- evaporation, condensation, coagulation and electric charge of aerosols, mechanisms of their formation and transfer;
- combustion of aerodisperse systems;
- heat and mass transfer and gas-dynamic phenomena in dispersed systems with phase and chemical transformations;
- low-temperature plasma with condensed disperse phase

Material of the article should be presented in the following sequence:

- 1) UDC number;
- 2) the initials and surnames of the authors;
- 3) the name of the organization (s) presenting the article (if there are more than one organizations, each author's name is followed by a footnote (1, 2, etc.), and below all organizations, cities names, electronic mail from one of the authors;
- 4) the title of the article;
- 5) abstract;
- 6) text of the article;
- 7) references;
- 8) annotations in the two above-mentioned languages, other than the original language of the article, with the surnames and initials of the authors and the title of the article.

The size of the article, including drawings, literature, annotations, should not exceed 10 pages of text printed on the computer in 1 interval (with the size of letters 14 pt). Fields: left -20 mm, right 20 mm, top 20 mm, below 20 mm. The title of the article, authors' surnames and the name of the organization are printed in letters of size 14 pts on the line spacing between the UDC, the title of the article and the names of the authors of the 1.5 interval.

Formulas: 14-point font size. The size of the formulas is the same throughout the text. Indices in indices and power in power should be avoided. The sequential numbering of the formulas must be (1), (2), and so on. Greek letters and chemical formula are always straightforward. Vectors and matrices are typed in half-bold (the arrow above the vector is not used). Indices (Latin letters) are arranged in italics in formulas, with the exception of the words min, max, eff, as well as zero, which are typed in plain text. Also, functions such as $\sin 2x$, $\cos \omega t$ and so on are also typed in direct font.

Tables. Tables are numbered only if there is more than one. Indent to the table and after it - 2 intervals. If necessary, the table may have a title and a note.

Illustrations. Illustrations must be presented in the text of the paper as they are mentioned, in .pcx format or any common format. A corresponding signature must be printed under the drawing. Inscriptions that impede the perception of an illustration, should be replaced by digital or letter symbols and transferred to the text of the article or the signature under the figure. All designations in the drawing must correspond to the designations in the text. The numbering of the curves in the figure is from the top

down, from left to right. The size of the drawing should be not less than 50x50 mm and not more than 100x100 mm.

References. After the text of the article, after 2 intervals, a list of references used in the article, in the language of the original according to the model, is printed:

Books:

1. *Бабий В.И., Куваев Ю.Ф.* Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 206с.
2. Основы практической теории горения: учебное пособие для вузов // *В.В. Померанцев, К.М. Арефьев, Д.Б. Ахметов и др.* // под ред. Померанцева. – Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 312с.

Articles:

1. *Асланов С.К., Конейка П.И.* Об особенностях моделей детонационного спина в различных горючих средах. // Физика аэродисперсных систем. – 1971. – Вып. 5. – С.92-100.
2. *Флорко А.В., Золотко А.Н., Каминская Н.В., Шевчук В.Г.* Спектральные исследования горения частицы магния // Физика горения и взрыва. – 1982. – Т.18, №1. – С.17-22.
3. *Калинчак В.В.* Тепломассообмен и кинетика химических реакций углеродной частицы с газами // Вісник Одеськ. держ. ун-ту. Сер.: фіз.-мат. науки. – 1999. – Т.4, вип.4. – С.12-16.
4. *Zatovsky A.V., Zvelindovsky A.V.* Hydrodynamic fluctuations of a liquid with anisotropic molecules // Physica A. – 2001. – V.298. – P. 237-254.

Abstracts:

1. *Стручаев А.И., Стручаев Н.И.* Оценка среднего размера жировых шариков гомогенизированного молока // Дисперсные системы. XX научная конференция стран СНГ, 23-27 сент.2002 г., Одесса, Украина / Тез. докл. – Одесса: Астропринт, 2002. – С.252-253.
2. *Suslov A.V., Semenov K.I.* Interaction of high-temperature monodispersed metal particles with gases // Abstr. Of 14th Annual meeting of the American Association for aerosol research. – Pittsburgh, USA. – 1995. – P.37.

Наукове видання

Фізика аеродисперсних систем

Випуск 62 (2024)

Науковий збірник

Українською та англійською мовами

Головний редактор **В. В. Калінчак**

Підписано до друку 25.12.2024. Формат 60x84/16.

Умов.-друк. арк. 9.66. Тираж 50 прим.

Зам. № 2895.

Надруковано з готового оригінал-макету

Видавець:

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

вул. Університетська, 12, м. Одеса, 65082, Україна

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи

ДК № 4215 від 22.11.2011 р.

Тел.: (048) 723 28 39, E-mail: druk@onu.edu.ua

Виготовлювач:

Видавничий дім «Гельветика»

вул. Інглезі, 6/1, Одеса, 65101, Україна

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи

ДК No 7623 від 22.06.2022 р

Тел.: +38 (095) 934 48 28, +38 (097) 723 06 08

E-mail: mailbox@helvetica.ua