

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

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

**Фізика
аеродисперсних
систем**

**Physics
of aerodisperse
systems**

ВИПУСК

54

VOLUME

Науковий збірник

Collection of papers

Засновано в 1969 р.

Founded in 1969

**О д е с а
«Одеський національний
університет»
2017**

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. Особливо 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	Алтоїз Б.А. (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	Асланов С.К. (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	Асвовський І.Г. (Росія)	
Ph.D., професор	Гриншпун С.А. (США)	
д. ф.-м. н., професор	Драган Г.С. (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	Контущ С.М. (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	Копит М.Х. (Україна)	
Ph.D., професор	Новак Войцех (Польща)	
д. ф.-м. н., професор	Полетасв М.І. (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	Шевчук В.Г. (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	Эннан А.А. (Україна)	
к. ф.-м. н., доцент	Орловська С.Г. (Україна)	(відп. секретар)
к. ф.-м. н., доцент	Черненко О.С. (Україна)	(техн. секретар)
к. ф.-м. н.	Дараков Д.С. (Україна)	(техн. секретар)
	Карімова Ф.Ф. (Україна)	(техн. секретар)

Друкується згідно з рішенням Вченої ради ОНУ
від 30 жовтня 2017 р.

Включено до Переліку наукових профільних видань України згідно з наказом Міністерства освіти і науки України № 1279 від 6 листопада 2014 року.

Адреса редакційної колегії:

65082, Одеса, вул. Пастера, 27,

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра теплофізики,

тел. 048 / 723-12-03, 723-62-27

Адреса в Інтернеті: <http://fas-onu.net>

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

UDK 532 + 533.9 + 536 + 537.5 + 622.61

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)	(Editor-in-Chief)
Altoiz B.A. (Ukraine)	
Aslanov S.K. (Ukraine)	
Assovsky I.G. (Russia)	
Dragan G.S. (Ukraine)	
Ennan A.A. (Ukraine)	
Grinshpun Sergey A. (USA)	
Kontush S.M. (Ukraine)	
Kopyt N.Kh. (Ukraine)	
Nowak Wojciech (Poland)	
Poletaev N.I. (Ukraine)	
Shevchuk V.G. (Ukraine)	
Orlovskaya S.G. (Ukraine)	(Assistant Editor)
Chernenko A.S. (Ukraine)	(technical Secretary)
Darakov D.S. (Ukraine)	(technical Secretary)
Karimova F.F. (Ukraine)	(technical Secretary)

The journal is published on the decision of the Academic Council of Odessa I. I. Mechnikov National University of 30 October 2017

The journal is included in the list of scientific specialized editions of Ukraine according to the Ministry of Education and Science of Ukraine order № 1279, November 6, 2014.

Address of the Editorial Board:

65082, Odessa, Paster str. 27,

Odessa I. I. Mechnikov National University,

Department of Thermal Physics

Phone 048 / 723-12-03, 723-62-27

Internet address: <http://fas-onu.net>

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

ЗМІСТ

ТЕПЛОФІЗИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

- Rogankov O. V. Jr., Mazur V. A., Kalinchak V. V., Sergeeva A. E., Levchenko V. I., Shvets M. V. and Rogankov V. B.*
Elongate coexistence curve and its curvilinear diameter as factors of global fluid asymmetry 8
- Шут М. І., Рокицька Г. В., Розанович В. Ю., Челнокова С. М., Рокицький М. О.*
Аналіз релаксаційних характеристик системи пентапласт – AgI 30
- Altoiz B.A., Popovskii A.Yu., Butenko A.F.*
Equilibrium parameters of a structured *n*-hexadecane layer 35
- Січкач Т. Г., Василенко С. Л., Тульженкова О. С.*
Теплофізичні та релаксаційні характеристики двофазних систем на основі металонаповнених епоксидних полімерів 45
- Mikhailenko V. I., Popovskii A. Yu.*
Thermodynamic properties of epitropic liquid crystals 51

ТЕПЛОМАСООБМІН

- Орловская С. Г., Калинин В. В., Зуй О. Н., Лисянская М. В.*
Высокотемпературный теплообмен в двухфракционной газозвеси углеродных частиц 59
- Glauberma M., Doroshenko A., Shestopalov K., Liudnytskyi K., Zhuk K., Tsapushel A.*
Solar desiccant-evaporative cooling systems with ceramic packing (microporous multichannel structures) 66

ФІЗИКА ГОРІННЯ

- Буланин Ф. К., Сидоров А. Е., Полетаев Н. И., Киро С. А., Шевчук В. Г., Нимич А. В.*
Горение одиночных частиц диборида титана 83
- Черненко А. С., Калинин В. В., Корчагина М. Н., Куземко Р. Д., Шевчук В. Г.*
Закономерности горения зольных угольных частиц при самовоспламенении в нагретом воздухе 95

<i>Orlovskaya S.G., Shkoropado M.S., Karimova F.F., Kalinchak V.V.</i>	
Combustion of low melting point alkane particles under dc electric field	105

ГАЗОДИНАМІКА

<i>Ivanitsky G. K.</i>	
Numerical simulation of droplets deformation and breakup in shearing flows	110

ЕЛЕКТРОФІЗИКА

<i>Эннан А. А., Опря М. В., Киро С.А., Вишняков В. И.</i>	
О новых возможностях электростатического улавливания твердой составляющей сварочного аэрозоля	122

ФІЗИКА АЕРОЗОЛІВ

<i>Вишняков В. И., Киро С. А., Опря М. В., Эннан А. А.</i>	
Влияние защитного газа на распределение частиц сварочного аэрозоля по размерам	129

<i>Іменний покажчик</i>	138
<i>Правила для авторів</i>	139

CONTENTS

THERMAL PHYSICS OF DISPERSE SYSTEMS

- Rogankov O. V. Jr., Mazur V. A., Kalinchak V. V., Sergeeva A. E., Levchenko V. I., Shvets M. V. and Rogankov V. B.*
Elongate coexistence curve and its curvilinear diameter as factors of global fluid asymmetry 8
- Shut M.I., Rokytska H.V., Rozanovych V.Yu., Chelnokova S.M., Rokytskyi M.O.*
Analysis of relaxation characteristics of penton – AgI (*in Ukrainian*) 30
- Altoiz B.A., Popovskii A.Yu., Butenko A.F.*
Equilibrium parameters of a structured *n*-hexadecane layer 35
- Sichkar T. G., Vasylenko S. V., Tulzhenkova O. S.*
Thermophysical and relaxation characteristics of two-phase systems based on metal-filled epoxy polymers (*in Ukrainian*) 45
- Mikhailenko V. I., Popovskii A. Yu.*
Thermodynamic properties of epitropic liquid crystals 51
- ### HEAT AND MASS TRANSFER
- Orlovskaya S. G., Kalinchak V. V., Zuj O. N., Liseanskaia M. V.*
Burning of Two-Fraction Coal-Air Suspension (*in Russian*) 59
- Doroshenko A., Shestopalov K., Liudnytskyi K., Zhuk K., Tsapushel A.*
Solar desiccant-evaporative cooling systems with ceramic packing (microporous multichannel structures) 66
- ### COMBUSTION PHYSICS
- Bulanin Ph. K., Sidorov A. E., Poletaev N. I., Kiro S. A., Shevchuk V. G., Nimich A. V.*
Combustion of titanium diboride single particles (*in Russian*) 83
- Chernenko A. S., Kalinchak V. V., Korchagina M. N., Kuzemko R. D., Shevchuk V. G.*
Regularities in combustion of ash containing coal particles during ignition in heated air (*in Russian*) 95
- Orlovskaya S.G., Shkoropado M.S., Karimova F.F., Kalinchak V.V.*
Combustion of low melting point alkane particles under dc electric field 105

GAS-DYNAMICS

Ivanitsky G. K.

- Numerical simulation of droplets deformation and breakup in shearing flows 110

ELECTROPHYSICS

Ennan A. A., Oprya M. V., Kiro S. A., Vishnyakov V. I.

- On new possibilities of the welding fume electrostatic trapping (*in Russian*) 122

AEROSOLS PHYSICS

Vishnyakov V. I., Kiro S. A., Oprya M. V., Ennan A. A.

- Influence of the shielding gas on the welding fume particle size distribution (*in Russian*) 129

Name index..... 138

Rules for authors..... 139

ТЕПЛОФІЗИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Rogankov O.V. Jr.¹, Mazur V.A.¹, Kalinchak V.V.², Sergeeva A.E.¹, Levchenko V.I.¹, Shvets M.V.¹ and Rogankov V.B.¹

¹*Odessa National Academy of Food Technologies, Department of Physics and Materials Science,*

²*Odessa I.I. Mechnikov National University, Department of Thermophysics*

E-mail: postmaster@onaft.edu.ua, vrogankov@yandex.ua

Elongate coexistence curve and its curvilinear diameter as factors of global fluid asymmetry

Some inconsistencies of the conventional predictive methodologies applied in the region of vapor-liquid VLE-coexistence and its criticality are considered. As a rule, they are related to the semi-empirical concept of "rectilinear diameter" accepted in the temperature-density plane. The often curved, in practice, "rectilinear diameter" of coexistence curve (CXC) is discussable in both alternative descriptions of criticality: 1) by the Ising-based (Ib-) complete scaling phenomenology and 2) by the classical van der Waals-Maxwell-Gibbs-based (Wb-) phenomenology of VLE-transition. The latter has been essentially modified by the model of fluctuational thermodynamics (FT). The new transformation of CXC-representation based on the measurable equilibrium data obtained far away from criticality is proposed in the present work. It leads to the well-established location of critical point (CP) which corresponds to the intersection between the elongate CXC depicted in the compressibility factor-density plane and its strongly curvilinear here diameter. The universality of global fluid asymmetry (GFA)-principle introduced earlier by FT-model becomes apparent in the whole temperature range of VLE-transition. The developed predictive CP-methodology can be especially useful for the set of substances in which the direct experiment on criticality is hardly realizable.

Introduction. Two types of recent works on criticality and their rather controversial results make the object of this article to be stimulated and, simultaneously, challenging. The discussion [1] of the complete scaling phenomenology [2,3] performed in terms of a discrete continuum (formed by the decorated lattice of a locally-compressible cell-gas-model) poses the important question of the non-universal peculiarities arising in the conventional asymptotic Ib-criticality. Since the known Yang-Yang's ratio [4] is incorporated in this methodology, it has been revealed [1] that the certain interrelation between the fluctuating primary and secondary cell-volumes can lead, in principle, to the negative magnitude of above ratio. Its rather unwonted consequence is the asymptotic shift of the extrapolated to CP CXC-diameter from the rectilinear extension to the side of higher liquid-like densities of *l*-branch $\rho_l^* = \rho_l(T) / \rho_c$. This trend is opposite to the typical asymptotic behavior of CXC-diameter originated by the revised scaling phenomenology [5]. In accordance with it the half-sum of saturated densities must curve up just to lower densities of *g*-branch $\rho_g^* = \rho_g(T) / \rho_c$ due to the dominance of $(1 - \alpha)$ -singularity [3]. The most unusual feature is here the same trend observable for real fluids. It was revealed that the de-

scribed "asymptotic bifurcation of curvature" in CXC-diameter is also observed [1] in the real, quite similar from the thermodynamic viewpoint [6, 7], even with the equal molecular weight ($M = 44$ g/mol) fluids such as carbon dioxide CO_2 and propane C_3H_8 . As a result, it is naturally to suppose that just the non-universal pressure mixing of the complete scaling procedure leads to the so subtle changes in the underlying molecular structure of compounds. The main claimed here consequences are the dominance of 2β -singularity [1-3] over its concurrent $(1-\alpha)$ -type (following from the similar decorated lattices [5]) and, at the same time, the invariable symmetric Ib-shape adopted for the heterophase order parameter: $\rho_l^* - \rho_g^* = 2B_0 \bar{T}^\beta (\bar{T} = 1 - T/T_c)$ by all variants of scaling EOS.

The predictive description of an entire CXC-shape in the (T, ρ) -plane and, even, the prediction of its actual topmost part i.e. CP-parameters in terms of the reduced critical Boyle's variables: $\rho_{cB}^* = \rho_c / \rho_B$, $T_{cB}^* = T_c / T_B$; $Z_{cB} = P_c / (\rho_B k_B T_B) = Z_c \rho_{cB}^* T_{cB}^*$ are supposed by the widely discussable long ago and recently phenomenology of Zeno-line [6-10]. It is a combination of two conditions. The first is the Boyle's condition adopted at the negligible densities $Z_B = 1$ (where the second virial coefficient tends to zero: $B(T_B) = 0$). It is applied to the original vdW-EOS with only two constant coefficients a_0 , b_0 and one T -dependent $B_{vdW}(T)$ -coefficient:

$$Z_{vdW} - 1 = \frac{b_0 \rho}{1 - b_0 \rho} - \frac{a_0 \rho}{k_B T} \quad (1)$$

The second is the Cailletet-Matthias' approximate rule of rectilinear diameter:

$$\rho_d^* - 1 = D \bar{T} \quad (2)$$

which is fulfilled in the mf (mean-field)-CP ($T_c^0, \rho_c^0, P_c^0; Z_c^0 = 3/8$) but not, a priori, in the actual $CP(T_c, \rho_c, P_c; Z_c)$. Indeed, the former condition leads to the known Batschinski's rule of a straight vdW -line existing in the (T, ρ) -plane:

$$\rho_{Z=1} = \frac{1}{b_0} \left(1 - \frac{b_0 k_B T}{a_0} \right) \equiv \rho_B \left(1 - \frac{T}{T_B} \right) \quad (3)$$

while the latter condition provides, only presumably, its intersection with the rectilinear diameter $\rho_d(T)$ just at the asymptotic Boyle's point $T_B (\rho_{Z=1} \rightarrow 0)$.

The adepts of Zeno-line have assumed additionally [6-10] that the opposite asymptotic point of "cold" density $\rho_B(T \rightarrow 0)$ and its respective excluded vdW -volume: $b_0 = 1 / \rho_B$ from Eq.(3) can be also expressed in terms of the virial coefficients. In accordance with [6] they should be calculated at the "hot" Boyle's point:

$$B(T_B) = 0 \quad (a) \quad \rho_{Z=1} = \frac{T_B}{C(T_B)} \left[\frac{dB(T)}{dT} \right]_{T_B} \left(1 - \frac{T}{T_B} \right) \quad (b) \quad (4)$$

Such assumption is not in accordance with the vdW -EOS (1) and with its direct consequence Eq.(3) where the third virial coefficient C_{vdW} cannot be T -dependent. Besides, Eq.(4b) is apparently unverifiable, in practice, for real fluids. One should

know for this aim the explicit EOS of the virtual Lennard-Jones' (*LJ*-) fluid, for example. Simultaneously, its theoretical virial coefficients $B(T)$, $C(T)$ determined for the infinite-range pair potential $\varphi_{LJ}(r \rightarrow \infty; \sigma_0, \varepsilon_0)$ should be known with the substance-dependent molecular parameters. Authors [8] have used (to construct Zeno-line) the empirical unified *LJ*-EOS [11] developed for the Helmholtz's free energy (so-called, fundamental EOS). It accumulates the massive volume of simulated *LJ*-data including those [12] obtained in the range of VLE-transition. The standard extrapolation treatment of the respective *LJ*-CXC simulated far away from the asymptotic criticality in terms of reduced variables: $\rho_{LJ}^* = \rho \sigma_0^3$; $T_{LJ}^* = k_B T / \varepsilon_0$; $P_{LJ}^* = P \sigma_0^3 / \varepsilon_0$ poses the general task of CP-uncertainty. Thus, one needs the self-consistent determination of the *LJ*-CP's location.

Despite widespread belief of the contrary its solution by the long-range extrapolation (proposed on the ad hoc basis [13] in the framework of empirical "scaling-type" T_{LJ}^* -functions chosen arbitrarily and separately for $\rho_g^*(T_{LJ}^*)$, $\rho_l^*(T_{LJ}^*)$ and $P_\sigma^*(T_{LJ}^*)$ [12]) cannot be considered as the convincing sign, namely, of the universal *Ib*-type of *LJ*-criticality. This widespread but questionable conclusion is contrary to such its typical features of *mf*-behavior as the infinite-range potential $\varphi_{LJ}(r; \sigma_0, \varepsilon_0)$, its two scales of distance and energy (similarly to those b_0, a_0 used in the simplest *vdW*-phenomenology of PCS (principle of corresponding states) [7]) and, at last, the accepted in [11] methodology of unified (i.e. common for both coexisting phases) *LJ*-EOS. As a result, the "best" estimates of *LJ*-critical parameters $T_{cLJ}^* = 1.31$; $\rho_{cLJ}^* = 0.314$; $P_{cLJ}^* = 0.126$; $Z_{cLJ} = 0.3063$ [12] describe, at best, the *LJ*-model itself but not the real fluids with their individual critical PCS-factors of compressibility $Z_c = P_c / (\rho_c k_B T_c)$.

It is straightforwardly to demonstrate that the usually postulated "medley" of the *Ib*-type's power law for the order parameter ($\beta \approx 0.326$) with the *mf*'s-rule of a recilinear diameter of the type that from Eq.(2):

$$\left(\rho_l^* - \rho_g^*\right)^{1/\beta} = C - DT_{LJ}^* \quad (\text{a}) \quad \left(\rho_l^* + \rho_g^*\right) / 2 = A + BT_{LJ}^* \quad (\text{b}) \quad (5)$$

leads not only to the sought – after critical *LJ*-parameters of the most popular now GEMC (Gibbs ensemble Monte-Carlo)-simulated CXC [14]:

$$T_{cLJ}^* = C / D \quad (\text{a}) \quad \rho_{cLJ}^* = A + BT_{cLJ}^* \quad (\text{b}). \quad (6)$$

One obtains also the determination of the standard critical amplitudes [3, 15]:

$$B_0 = C^\beta / 2\rho_{cLJ}^* \quad (\text{a}) \quad D_1 = -B T_{cLJ}^* / \rho_{cLJ}^* \quad (\text{b}) \quad (7)$$

expressed in terms of the purely adjustable coefficients (A, B, C, D) and/or CP-parameters (?).

Just the similar, supposedly predictive linear correlations of the type that in Eq.6(b) have been proposed in two different "geometric" variants [9,10] of Zeno-line construction:

$$\rho_{cB}^* = S(\beta) - T_{cB}^* \quad (\text{a}) \quad \rho_{cB}^* = 1/2 - T_{cB}^* / 2 \quad (\text{b}) \quad (8)$$

where $S_{LJ} (0.326) \approx 0.67$ and $S_{vdW} (1/2) \approx 0.63$. The noticeable respectivedistinction in the slopes of suchstraight lines makes the empirical predictive Zeno-procedure to be rather inconclusive from our viewpoint. Another undesirable feature of it(shared by the above-discussed treatment of LJ -CXC) is the uncertainty adopted by many authors [6, 7, 9, 10, 14] at the usage either Ib -exponent ($\beta \approx 0.326$) [15] or the mf -one: $\beta_0 = 1/2$ in the description of the heterophase order parameter $\rho_i^* - \rho_g^*$.

The complete scaling leads to the system of asymmetric equations (for the simplicity, considered below without the non-analytic Wegner's correction) for the more appropriate homophase order parameters [3] $\bar{\rho}_{i,g} = \rho_{i,g}^* - 1$:

$$\bar{\rho}_{i,g} = \pm B_0 \bar{T}^\beta + \rho_d^* - 1 \quad (a) \quad \rho_d^* - 1 = D_0 \bar{T}^{1-\alpha} + D_1 \bar{T} + D_2 \bar{T}^{2\beta} \quad (b) \quad (9)$$

CXC-asymmetry corresponds presumably to the supposed divergences of $\rho_d^*(\bar{T})$ [2, 5]. One must conclude, some paradoxically, that no asymptotic divergence of the isochoric heat capacity C_v (revealed commonly for all Ib -systems [4]) can be observable for the real fluids (ethane C_2H_6 , for example) with the strictly rectilinear experimental [16] CXC-diameter (see below). Two formal reasons of such inconsistency with the asymptotic experiment performed for $C_v(T, \rho_c)$ of C_2H_6 [17] are obvious. These can be either the coincident compensation of $(1-\alpha)$ - and 2β -contributions in the CXC-diameter [3] or, even, the reality of mf -exponents: $\alpha_0 = 0$, $\beta_0 = 1/2$. Both are, of course, highly modelistic. The non-classical exponent $\beta \approx 1/3$ leads to the PCS-type of CXC-description developed and tested, mainly, by Guggenheim and Riedel only for I -branch:

$$\bar{\rho}_l = B \bar{T}^{1/3} + (B-1) \bar{T}. \quad (10)$$

It was, then, expanded symmetrically but unfoundedly on the g -branch [7]:

$$\bar{\rho}_{l,g} = \pm B \bar{T}^\beta + (B-1) \bar{T}. \quad (11)$$

In other words, two main stimuli (experimental and theoretical) of modern Ib -phenomenology [4] leading to the non-classical exponents $\beta \approx 0.326$ and $\alpha \approx 0.11$ are in the certain disagreement due to the "unendorsed" role of rectilinear CXC-diameter.

FT-model develops the alternative approach to the aforementioned problems [18-21] leading to the concept of curvilinear but not singular CXC-diameter. It is based on the crucial assumption of GFA-principle and the resulting rejection from the conventional usage of any unified $EOSs$ at the description and/or prediction of CXC. At the same time, the application of FT-model to the global asymmetric description of real fluids has provided the certain reconciliation between the antagonistic, at first sight, results of the Ib - and Wb -phenomenologies in the region of VLE-coexistence and its criticality. One may consider the FT-model described in full detail in [18-21] as an attempt to develop the mesoscopic molecular-based phenomenology for the measurable (not theoretically-idealized) VLE-transition. The alternative definition of equilibria between two finite-volume inhomogeneous and, even, non-gaussian (i.e. locally-heterophase) phases becomes possible in the region of criticality. So only its

main and relevant to the problem of measurable CXC-diameter results are discussed below (Sec.III). They demonstrate, in particular (see TABLEs I,II), the surprising consistency of some FT-predictions with the Ib-results of complete scaling [2,3]. However, *any nonuniversal distinctions implied in the underlying molecular structures of CO₂ and C₃H₈, for example, discussed in [1] have not been revealed by FT-model.* The obvious reason of such discrepancy between two phenomenologies of criticality is the indeed rectilinear, in practice, diameter obtained by the reliable direct experiment [22] for CO₂ and/or C₂H₆ [16] (the latter substance is very similar on the molecular level just to C₃H₈).

I. Thermodynamic nature and molecular-based reasons of asymptotic singularities in real fluids. It was shown unambiguously by FT-model that the exact parametric WMG-solution [18] proposed by Gibbs for the van der Waals-Maxwell's *mf*-model of VLE-transition leads to the specific WMG-type of critical nonanalyticity, which has not been considered by *Ib*-phenomenology. The most striking feature of it is represented by Fig. 1 and was revealed by introduction of the *mf*-scaled (super-script zero) latent heat $x^0 = (s_g - s_l)^0 / 2k_B$ instead of the usual temperature-deviation $\bar{T} = 1 - T^*$ from *CP*-position. It was termed [19-21] the heterophase *mf*-disorder parameter determined for entropy per particle. Its usage as the field variable instead of standard temperature leads to the discontinuous change (or "jump") of the asymptotic constant slope $x' = dx / d\rho^*$. For comparison, the slope $d\bar{T} / d\rho^*$ tends to zero in the asymmetric *Ib*-variants of the scaling *EOS*. The real heterophase disorder parameter is changeable from its positive value along $x(\rho_g^*)$ -branch to the symmetric constant negative value along $x(\rho_l^*)$ -branch. Such replacement corroborates but in the quite different (x, ρ^*) -plane (!), the underlying asymptotic symmetry of the lattice gas. The latter is usually discussable only in the (T, ρ) -plane. Its known specific consequence follows from Eq.9(a) as the highly-modelistic vertical \bar{T} -independent diameter $\rho_d^* = 1$ namely in the plane (\bar{T}, ρ^*) .

It is important to note that the discussed here asymptotic linearity of both branches $x(\rho_g^*)$ and $x(\rho_l^*)$ exists for the actual (i.e. measurable by direct experiment) parameter of disorder $x = (s_g - s_l) / 2k_B$ too. The constraint of equal chemical potential $\mu_g = \mu_l$ leads to its coupling with the latent heat. This is evident from FIG.1 not only for *mf*-model but also for real fluids. Hence, the introduced here constant $\pm dx / d\rho^*$ -slope plays apparently the role similar to that of $\pm B_0$ -amplitude from Eq.(9a). Just its elimination was used by Widom long ago for the definition of the original scaling variable. Simultaneously, *GFA*-principle [20, 21] points out the possible discontinuity (see below) in the Riedel's *PCS*-parameter of critical slope: $A_c = (T_c / P_c)(dP_c / dT)_c$ revealed unambiguously by *FT*-model. Thus the normalized entropy disorder parameter may be used, in principle, as an alternative asymmetric

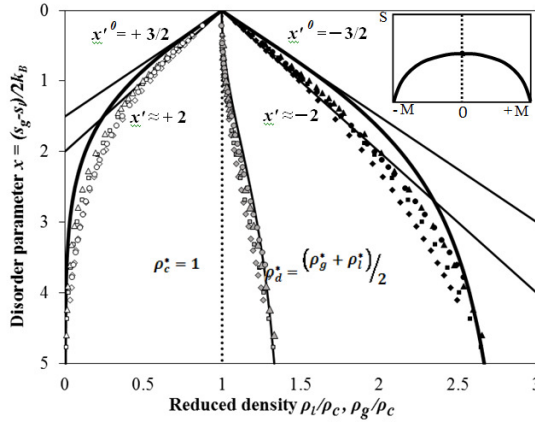


Fig. 1. Asymptotic universal WMG-symmetry [18, 20] of discontinuity in the *mf*-CXC-slopes: $x^0 \equiv \rho_c (s_g - s_l)^0 / 2k_B \rho_{g,l}$ compared with its actual counterpart $x' \equiv \rho_c (s_g - s_l) / 2k_B \rho_{g,l}$ for real fluids: Ar – triangles [23], C₂H₆ – squares [16], CO₂ – diamonds [24], H₂O – circles [26]. The inset illustrates the *principal Wb-distinction* from the smooth *CXC*-transition in the *Ib*-models. The latter is observable between two coexisting branches in the plane entropy (S)-magnetization ($\pm M$) supposed by the basic Ising (or lattice-gas) model [4] of *Ib*-universality. Curvilinear diameter ρ_d (ρ_l) is only *asymptotically tangent to the critical isochore ρ_c from the side of the liquidlike ($\rho_l \geq \rho_c$) densities (See also Figs.2-4).*

scaling variable instead of original one $(\bar{T} / \bar{p}^{1/\beta})$ introduced, originally, by *Ib*-phenomenology [4]. One may recognize now that the value of Fig. 1 is, in total and most likely, comparable with the well-known plot of experimental *CXC*-data represented long ago by Guggenheim in the (T^*, ρ^*) -plane. It was an obvious sign of non-classical exponent $\beta \approx 1/3$ (needed instead of *mf*-one $\beta_0 = 1/2$) for real fluids [4]. From what has been said above, it follows that *FT*-model [18-21] provides due to its GFA-principle and the respective *FT*-EOS developed separately for both fluid (*f*)-phases the exactly soluble *Wb*-phenomenological model of *VLE*-transition and of its asymmetric criticality. It goes far beyond the framework of *mf*-model. The non-classical $\beta^{FT} = 1/3$, in particular, can be exactly determined without any appeals to the *Ib*-models. One of the essential features of *FT*-model is the proposed solution for the long-standing problem on the *explicit hypothetical connection* between the thermodynamic *PCS*-criteria Z_c, A_c of similarity [6,7], from one hand, and their molecular-based effective *PCS*-scales ε_0, σ_0 from another. The latter have been expressed by *FT*-equations in terms of the reported in Table I new effective *FT/LJ*-parameters ε, σ . These parameters are recommended in the present work for the

common approach to the consistent simulation of the realistic coexisting phases. Indeed, the *FT*-correlation are based exclusively on the respective substance-dependent (i.e. actual) critical data:

$$\varepsilon_{g,l} = k_B T_c (1 - Z_c) = k_B T_c - P_c / \rho_c, \quad (12)$$

$$\sigma_g^3 = 3(A_c - 2) / [4\pi(A_c - 1)\rho_c] \quad (a) \quad \sigma_l^3(A_c^0 = 4) = 1 / 2\pi\rho_c \quad (b). \quad (13)$$

The some unusual split of the predicted effective diameter σ_f onto the very close but still distinctive values $\sigma_g > \sigma_l$ is related in Eq.(13) to the revealed by FT-model [20, 21] asymptotic difference between the above-mentioned $A_c(\rho_g \rightarrow \rho_c)$ - and $A_c^0(\rho_l \rightarrow \rho_c)$ -trends of slopes. The recommended *LJ*-parameters for the generalized short-range *FT/LJ*-potential $\varphi_{LJc}(r; \varepsilon, \sigma, r_c)$ with the third, a priori unspecified parameter of cutoff radius r_c are represented in Table I, II for the actual *CPs* of several substances.

One may see that the conventional constant values $\varepsilon_o / k_B = 119.8 \text{ K}$, $\sigma_o = 0.3405 \text{ nm}$ of Ar , for example, obtained from the second-virial $B(T)$ -data at small densities [6] seem to be significantly overestimated in comparison with the FT-model's estimates. Besides, in spite of the widespread use of scaling-type Eqs.(5a,b) in the (T^*, ρ^*) -plane [14], another (P^*, T^*) -plane remains purely classical in this extrapolative procedure [13]. The magnitude of critical pressure P_{cLJ}^* and the asymptotic slope of vapor pressure $P_v^*(T)$ are described, as a rule, by the typical mean-field Eq.(14). One may conclude in this context that the behavior of simulated $P_v^*(T_{LJ}^*)$ -function and its presumable value P_{cLJ}^* could be significantly distorted by the described analysis of the only (T^*, ρ^*) -plane. Indeed, the most usable concomitant form of approximation is here the simplified low-temperature variant of the Clausius-Clapeyron's equation [32]:

$$P_v^* = \exp \left[A - B / (T^* + C) \right]. \quad (14)$$

Table I. The novel set of *LJ*-parameters predicted from the *CP*-data by Eqs.(12,13)

Substances	T_c, K	P_c, MPa	$\rho_c, \text{mol/dm}^3$	$\varepsilon_{g,l} / k_B, \text{K}$	σ_g, nm	σ_g / σ_l
Ar [23]	150.66	4.860	13.29	106.68	0.2877	1.062
C ₂ H ₆ [16]	305.33	4.872	6.870	220.04	0.3610	1.069
CO ₂ [24]	304.14	7.373	10.62	220.65	0.3147	1.078
SF ₆ [25]	318.71	3.718	5.155	230.98	0.4012	1.080
H ₂ O [26]	647.14	22.06	17.89	498.80	0.2667	1.087
Rb [27]	2017	12.45	3.416	1578.7	0.4715	1.106
Cs [27]	1924	9.25	2.852	1533.9	0.5010	1.107

Table II. The set of reduced LJ/CP -parameters recommended at any MD - or MC -simulations of criticality by the short-range FT/LJ [1, n/m]-potential. Its advantage is the possibility of iterative calibration determination of the r_c^* -value just by simulations in the actual CP . It becomes the well-established third PCS -parameter.

Substances	Z_c	A_c	T_{cLJ}^*	P_{cLJ}^*	ρ_{cLJ}^*	$\rho_0^* \left(\frac{\xi^+}{\xi_0} \right)$
LJ [12]	0.3073	5.531	1.31	0.1264	0.314	
Ar [23]	0.2919	5.943	1.412	0.0785	0.1905	0.1775 [33]
C₂H₆ [16]	0.2793	6.400	1.388	0.0754	0.1946	0.2293 [3] 0.1808 [33]
CO₂ [24]	0.2745	7.044	1.378	0.0753	0.1993	0.1832 [33]
SF₆ [25]	0.2722	7.210	1.370	0.0747	0.2004	0.1576 [3] 0.1628 [33]
H₂O [26]	0.2292	7.860	1.297	0.0607	0.2043	0.1861 [3]
Rb [27]	0.2173	11.27	1.278	0.0598	0.2155	
Cs [27]	0.2028	11.39	1.254	0.0549	0.2159	

with the adjustable coefficients A, B, C . At higher subcritical temperatures the dew non-ideal-gas' density ρ_g^* as well as the respective vapor pressure P_v^* may be already well outside the region of validity supposed by Eq.(14). To our mind, the appearance of many additional constants is the undesirable feature of any approximation. For example, authors [14] have used four additional adjustable constants in Eqs.(5-7) instead of two relevant amplitudes B_0, D_1 to argue that PCS may supposedly fail in the associating fluids and liquid metals [30,34]. As a result of such questionable long-range extrapolations, the above value T_{cLJ}^* can be located well below than the expected actual one in the simulated finite N -systems. Valleau [28] has supposed that for the popular GEMC-methodology [29] such depression of T_{cLJ}^* is an artificial phenomenon occasioned, in particular, by the very different numbers N_g and N_l in the simulated phases. Another known anomalous consequence of the standard GEMC-approach to simulation of criticality is the three-peaked behavior of the overall reduced density distributions. They are steadily observable by GEMC at the near-critical reduced temperatures. Smit et al. [13] have taken into account that GEMC ignores the surface tension $\gamma(T)$ between g - and l -phases. This factor explains an appearance of a third peak by the sharp decrease $\gamma_{LJ}(T^*)$ near T_{cLJ}^* . At the same time, Smit [30], Mon and Binder [31], Johnson et al. [11] have examined the strong influence of the arbitrarily chosen cutoff radius $r_c^* = r_c / \sigma_o$ on the near-critical shape of CXC as well as on the location of T_{cLJ}^* exclusively in the (T^*, ρ^*) -plane. The hypothetical FT/LJ -methodology of simulations proposes the alternative choice of reduced r_c^* -parameter by the iterative set of calibration simulations performed just at the fixed critical pressure P_{cLJ}^* (taken from Table II). Its possible f -dependence is inessential,

of course, in terms of dimensionless LJ-variables due to the coherent change in ρ_{cLJ}^* -density.

The GFA-phenomenology developed in the present work provides, in principle, the possibility of independent test for all above suppositions by the thermodynamic-cally-consistent computer simulations. It is obviously from Table II that two sets of substances with $T_{cLJ}^* > 1.31$ and $T_{cLJ}^* < 1.31$ are revealed by the proposed approach. It is equally interesting to note, that the substances of latter subset (H_2O , Rb , Cs) belong, unquestionably [27] to the type of Ib-systems with the singular CXC-diameter. The careful analysis of this problem performed by Wang and Anisimov in terms of the complete-scaling EOS [3] provides (at the given CP -parameters) the reliable estimate of the non-universal cubic “normalized interaction volume” $(2\xi_o)^3$ for the very different substances:

$$\rho_o^* = (2\xi_o)^3 \rho_c \quad (a) \quad \xi = \xi_o \bar{T}^{-\nu} \quad (b) \quad (15)$$

were ξ_o is the standard amplitude of a correlation length $\xi(T \geq T_c)$. The promising comparison of the ρ_o^* -values taken from [3] (0.2293 for C_2H_6 , 0.1861 for H_2O , 0.1576 for SF_6) with the similar ρ_c^* -values of FT -model is represented in Table II. The found trends of their change from substance to substance are, however, opposite ($\rho_c^* = 0.1946$ for C_2H_6 , 0.2004 for SF_6 , 0.2043 for H_2O) in the FT -model. The close values of ρ_o^* and the similar trend of their change were also independently observed by the two-scale analysis of universality reported in [33].

The discussed relatively small distinction between ρ_o^* and ρ_c^* becomes, however, noticeable for SF_6 which is the known origin of experimental contradictions. One group of experimentalists [25, 35] have observed the singular CXC-diameter. They estimated the rather low critical density as $\rho_c = 5.012 \text{ mol/dm}^3$ used, then, by authors [3] in Eq.15(a). Another group [36, 37] has not confirmed this observation and found the *rectilinear* diameter for SF_6 with the respective strong shift of critical density to the upper value: $\rho_c = 6.87 \text{ mol/dm}^3$. The compromising combination of critical SF_6 -parameters [25] and those (Z_c, A_c) from the PCS -reference [7] is used in Tables I, II.

It follows that the further estimate of the cubic volumes' ratio: $\rho_o^* / \rho_c^* = (2\xi_o)^3 / \sigma^3$ may provide the important insight of the short-range near-critical simulated interactions. It is also a serious challenge to model the highly-directional and short-range attractive interactions in H_2O (it belongs to the subset with $T_{cLJ}^* < 1.31$) arising due to the hydrogen bond by the effective short-range spherically-symmetric FT/LJ [$l, n/m$]-potential. It seems promising, for example, to explain also the impressive near-critical dimerization in the gaseous Rb and Cs by the simulation based on the proposed FT/LJ [$l, n/m$]-potential with the given $\varepsilon_{g,l}, \sigma_g / \sigma_l$ -parameters taken from Table I. Hensel [34] has supposed that the presumable different nature of the net inter-particle interactions in g - and l -phases leads to the strongly asymmetric shape of CXC. From what has been said above, it follows that the same reason may be crucial for the explana-

tion of the observed *CXC*-asymmetry in the whole set of real fluids. However, one must take into account (at the performance of simulations) that in the liquid metals, for example, the universal $[l, n/m]$ -part of *LJ*-potential is changeable in the manner of PCS-description. Hoover et al. [38] have simulated long ago at $T^* = 1$ the restricted class of purely repulsive pair potentials $[l = 1; n / (m = 0)]$:

$$\varphi / \varepsilon = r^{*-n} \quad (16)$$

and found the value $n = \infty$ for the singular hard-sphere-system and n ranging from about 6 for metals to about 12 for rare gases including *Ar*.

The preliminary conclusions are here worthwhile. The correlation of complete scaling [3] connecting the amplitude-radius ξ_0 from Eq.15(b) with the thermodynamic amplitude of the isochoric heat capacity $C_v(T \leq T_c) A_0^-$: $(2\xi_0)^3 \approx 2.62 k_B / (A_0^- \rho_c)$ can be reliably represented in terms of *FT*-Eqs.13(a, b) due to the above-discussed similarity of cubic volumes: $(2\xi_0)^3 \approx \sigma_g^3(A_c, \rho_c)$ or $\approx \sigma_l^3(A_c^0, \rho_c)$. Such usage based also on the *FT*-model's approximate correspondence: $B_0 \approx A_c^{1/3}$ [19] provides the apparently testable possibility for an additional estimate A_0^+ for $C_v(T \geq T_c)$ by the other accepted correlation in the complete scaling: $A_0^+ \approx 0.523 A_0^-$ [3].

II. Curvilinear diameter cannot be tangent to the elongate *cxc* in both (*x*, ρ)- and (*z*, ρ)- planes. It was earlier shown [19] that in the physically informative (*x*, ρ)-plane (see Fig. 1) any *Wb*-diameter (*mf*-one or that for real fluids) demonstrates two essential features:

- (a) – it is asymptotically tangent to the critical isochore ρ_c ;
- (b) – it crosses symmetrically at $x = 0$ the both *CXC*-branches discontinuous at *CP*.

The natural question may be now formulated. Are these geometric properties invariant at the transformation of a field-type variable *x* to any other field: ($x \rightarrow y$ or $x \rightarrow \bar{T}$) while the role of density remains unchangeable? The negative answer to this question follows immediately from the description of singular *Ib*-diameter implied by Eq.(9b). It becomes asymptotically tangent [39, 40] to the itself *CXC* (see insertion to FIG.2a) and, hence, cannot cross it at the origin of specific transformation: $x \rightarrow \bar{T}$. Obviously, that the experimental and, even, theoretical determination of critical density ρ_c is the hardly realizable procedure in the (*T*, ρ)-plane under the circumstances of a fluctuation *CXC*-flattening [15,17].

To elucidate the choice of independent variable $Z_c(\rho)$ in the proposed below transformation, one may start from the identity between two scaled by Z_c – value dimensional pseudo-densities:

$$Z_c \rho = P_c / k_B T \quad (17)$$

determined along the implied *CXC* near its actual *CP*. The isothermal and isobaric derivatives should give the straight lines asymptotically tangent to *CXC* in the $Z(\rho)$ -plane.

This feature arises due to the fluctuation divergence of the isothermal critical compressibility $\chi_T = (1/\rho)(\partial\rho/\partial P)_T$ and the isobaric critical expansivity $\alpha_p = -(1/\rho)(\partial\rho/\partial T)_p$:

$$(\partial Z_\sigma / \partial \rho)_{T_c} \rho + Z_c = (\chi_T^0 / \chi_T)_c \quad (\text{a}) \quad (\partial Z_\sigma / \partial \rho)_{P_c} \rho + Z_c = (\alpha_p^0 / \alpha_p)_c \quad (\text{b}). \quad (18)$$

The finite pseudo-ideal-gas' quantities at *CP* itself ($Z_c \neq 1$) are normalized here by the Z_c -value scaled by the critical fields of pressure and temperature:

$$\chi_T^0 = 1/(\rho_c k_B T_c) = Z_c / P_c \quad (\text{a}) \quad \alpha_p^0 = Z_c / T_c \quad (\text{b}) \quad (19)$$

Thus, the asymptotic behavior on approaching *CP*-position along the critical field-iso-lines P_c and T_c has to be accurately determined by the symmetrical equalities:

$$\chi_T = \frac{1}{P_c} \cdot \frac{Z_\sigma}{Z_c + (\partial Z / \partial \rho)_{T_c} \rho} \quad (\text{a}) \quad \alpha_p = \frac{1}{T_c} \cdot \frac{Z_\sigma}{Z_c + (\partial Z / \partial \rho)_{P_c} \rho} \quad (\text{b}) \quad (20)$$

Both quantities (Z_σ, ρ) should tend to their critical values (Z_c, ρ_c) simultaneously but asymmetrically in accordance to the *GFA*-principle [19, 20] from the gaslike ($\rho_g \rightarrow \rho_c$) and liquidlike ($\rho_l \rightarrow \rho_c$) ranges of near-critical states.

The accurate experimental *CXC*-data are represented in Figs. 2-4 for the selected illustrative examples of C_2H_6 (rectilinear diameter), H_2O (curvilinear diameter), [$C_4\text{mim}$][BF_4] (diameter with the non-specified asymptotic curvature). The elucidative denotations explain in each case the physical and geometric features of the proposed transformation. The above properties (a) and (b) are, in total, fulfilled in the (Z, ρ)-plane though the possible asymptotic discontinuity between $Z_g(\rho_g \leq \rho_c)$ - and $Z_l(\rho_l \geq \rho_c)$ -branches is here the feature hardly testable by experiment. This restriction is also typical for all measurements directed to determine either ρ_c at the fixed fields P_c, T_c or its consequence Z_c calculated from Eq.(17) written for *CP*. The similar situation is observable at the prediction of *mf*-critical point (Z_c^0, ρ_c^0) too if one uses preliminarily the more reliable estimates of actual fields P_c, T_c to calculate the constant coefficients a_0, b_0 . In accordance with *PCS*-phenomenology [6, 7] one should substitute, on the ad hoc basis, the actual third parameter Z_c instead of universal but unrealistic Z_c^0 -value 3/8 to obtain the correct estimate of ρ_c . Such procedure destroys unavoidably the *WMG*-equality $(\partial^2 P / \partial \rho^2)_{T_c} = 0$ for second derivative at the critical point. The chosen in Figs. 2-4 system of coordinates provides the unique possibility to estimate the both rather elusive critical parameters Z_c, ρ_c in any complicated situation.

The discussion of *mf*-model arising as a combination of the rectilinear *CXC*-diameter approximated by Eq.(2) with the oversimplified *WMG*-concept of binodal:

$$\rho_d^* \approx 3/2 - T^*/2 \quad (a) \quad P_\sigma^* \approx \rho_l^* \rho_g^* T^* \quad (b) \quad (21)$$

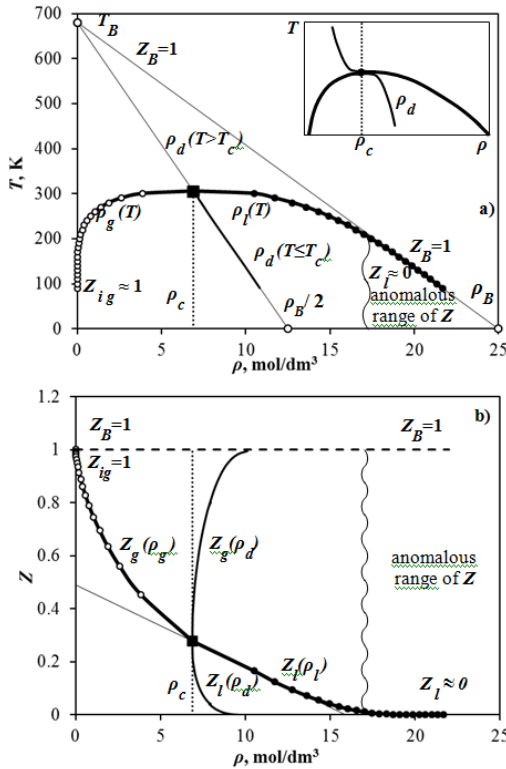


Fig. 2(a) – CXC of ethane [16] as an example of the (coincidentally) rectilinear diameter. The shown formal application of Zeno-line’s methodology leads at low temperatures in the (T, ρ) -projection to the visible anomaly of compressibility factor. Inset demonstrates schematically the singular diameter of l -phenomenology.

2(b) – The elongate CXC and its curvilinear diameter in the (Z, ρ) -projection of GFA-transformation as the “inversion” counterparts of CXC-diameter and CXC itself, respectively. The rectilinear part of l -branch shown by thin tangent line crosses the curvilinear diameter of C_2H_6 , practically, in the actual critical point (black square).

has been proposed in [9] “to derive” the purely empirical Timmermans’ and Riedel’s equations [7]:

$$\rho_{cB}^* \approx Z_c \quad (a) \quad \ln P_\sigma^* = A + B/T^* + C \ln T^* + DT^{*6} \quad (b) \quad (22)$$

Authors of this approach started from the use of Eq.(17) written as the identity between two functionals of vapor pressure $P_\sigma[\rho_g(T)] = P_\sigma[\rho_l(T)]$. They have applied to its analysis the rather inaccurate interpretation of Eq.(21b). It has been admitted that all three critical parameters P_c, ρ_c, T_c of reduced variables can be simultaneously taken

as the actual ones in the description of *mf*-binodal. To revise this obvious incon-

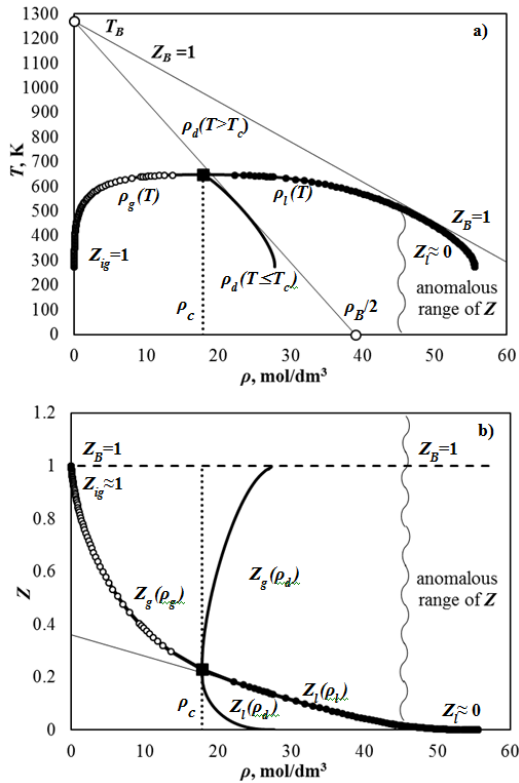


Fig.3(a) – *CXC* of water [26] as an example of the *strongly curvilinear diameter*. The formal application of Zeno-line's methodology may lead, in principle, to the serious errors at the prediction of critical parameters $\rho_c(T_c, P_c)$.

3(b) – The elongate *CXC* and its curvilinear diameter provide the exact location of critical point although the rectilinear part of *l*-branch shown by thin line (see for comparison Fig.2(b)) is located for H_2O significantly lower than the actual critical point (black square).

sistency one should fix ρ_c, T_c -parameters from Eq.(21a), but assume the *mf*-value P_c^0 in the resulting approximate equalities:

$$Z_g \equiv \frac{P_\sigma}{\rho_g k_B T} = \rho_l^* Z_c \frac{P_c^0}{P_c} \quad (a) \quad Z_l \equiv \frac{P_\sigma}{\rho_l k_B T} = \rho_g^* Z_c \frac{P_c^0}{P_c} \quad (b) \quad (23)$$

Thus, the empirical Timmermans' equation [7] leads in the framework of above assumptions [9] to the T -dependent ratios of *CXC*-parameters. They can be approximated by the constant only as the rather rough assumption:

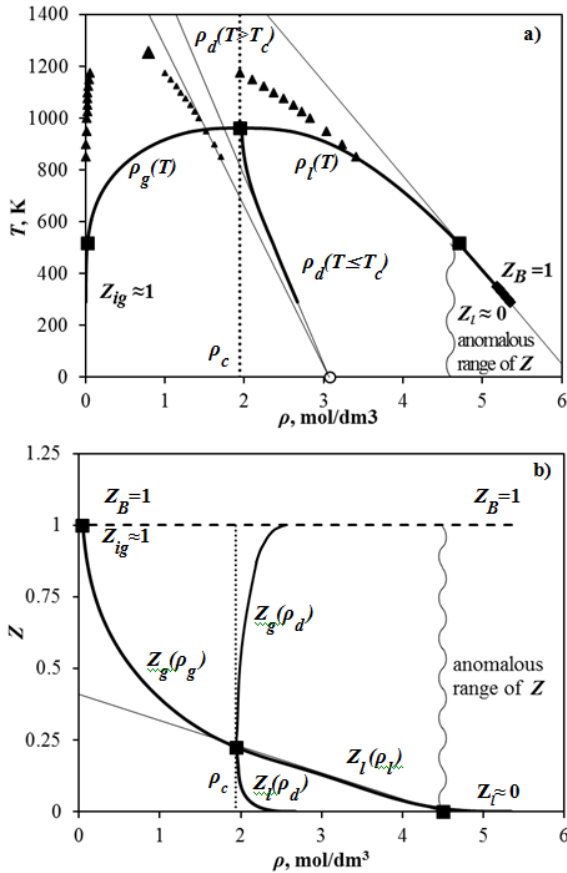


Fig. 4(a). Two variants of *curvilinear (non-divergent) diameter* and *CXC* of ionic liquid $[C_4mim][BF_4]$ predicted a) in [41] (small and large triangles) by *GEMC*-simulation of the high-temperature region $T > 850$ K with the predicted data from [42] (lines with large squares) obtained by *FT-EOS* in which only the low-temperature input experimental data of liquid at atmospheric pressure $\rho_l(P_0, T)$ [43] (small diamonds) have been used for prediction.

4(b) The elongate *CXC* and its *curvilinear diameter* are shown only for *FT-EOS* [42].

$$\rho_{cB}^* = \frac{\rho_l(T)}{Z_g(T)} \cdot \frac{P_c^0}{P_c} = \frac{\rho_g(T)}{Z_l(T)} \cdot \frac{P_c^0}{P_c}. \tag{24}$$

The “derivation” of Riedel’s Eq. (22b) based on the same approximate Eq.(21a) and (21b) gives [9] the typical *mf*-result for the reduced slope $A_g(T)$:

$$A_c^0 = 1 + 3/T^* = 4(T_c^* = 1). \tag{25}$$

The respective Clapeyron’s-type equation similar to that in Eq.(14):

$$\ln P_c^* = \ln T^* + 3(1 - 1/T^*) \quad (26)$$

is applicable, at best, at low temperatures.

FT-model claims [19-21] that the role of critical slope A_c (Riedel's parameter) is quite essential and different (Sec.II) from that of Z_c in opposite to the conventional *PCS*-viewpoint [6,7]. In particular, two *GFA*-equations for *CXC* can be used for the predictive aims with two *f*-dependent sets of also *T*-dependent *FT*-EOS' coefficients:

$$Z_g(T, \rho_g \leq \rho_c) \equiv P_c / \rho_g k_B T = [a(T) \rho_l(T) / k_B T] [1 - 2b(T) \rho_d(T)], \quad (27)$$

$$Z_l(T, \rho_l \geq \rho_c) \equiv P_c / \rho_l k_B T = [a^0(T) \rho_g(T) / k_B T] [1 - 2b^0(T) \rho_d(T)]. \quad (28)$$

The aim is here (see, for comparison Eq.(24)) to take into account the difference of $A_c(T)$ - and $A_c^0(T)$ -slopes which may represent the same measurable *CXC*-branches separately in terms of the *CXC*-diameter (the locus of midpoints) $\rho_d(T)$ and the density of another coexisting phase $\rho_{l,g}$. At the critical point two different asymptotic slopes A_c and $A_c^0 = 4$ arise due to the described *GFA*-distinction:

$$a_c = P_c (A_c - 1) / \rho_c^2, \quad b_c = (A_c - 2) / [2\rho_c (A_c - 1)], \quad (29)$$

$$c_c = 1 - Z_c A_c^2 / [2(A_c - 1)], \quad (30)$$

$$a_c^0 = 3P_c / \rho_c^2, \quad b_c^0 = 1 / 3\rho_c, \quad (31)$$

$$c_c^0 = 1 - Z_c / Z_c^0 = 1 - 8Z_c / 3. \quad (32)$$

Thus, two universal criteria of the simplest *vdW*-variant of *PCS* [6, 7] Z_c^0, A_c^0 are used here together with the actual (i.e. measured) critical parameters $\rho_c, P_c; Z_c, A_c$. It is remarkable that at the plausible asymptotic assumption $\bar{\rho}_l = 1 - \rho_l^* \ll B_0^0 / 2 = 1$ accepted for the critical isobar $\bar{P}_c = 1 - P^* = 0$ (it forms the *l*-branch of *CXC* in the (*T*, ρ)-plane), *FT*-model [18-21] predicts accurately the set of non-classical *l*-exponents: $\alpha_{FT} = 1/6, \beta_{FT} = 1/3, \gamma_{FT} = 7/6, \delta_{FT} = 9/2$. Moreover, any *mf*-exponent never appears in *FT*-model (!) due to the *GFA*-principle, which rejects the concept of *CXC*-analyticity and hence the concept of a unified *EOS*.

At low subcritical temperatures, the dew densities $\rho_g(T)$ are about ideal-gasones. They tend to zero $\rho_g \rightarrow 0$ simultaneously with the vapor pressures $P_c \rightarrow 0$ while their ratio becomes about unit ($Z_g \rightarrow 1$). Simultaneously at low temperatures of *l*-branch the Boyle's-locus $Z_B = 1$ coincides, practically, in the (*T*, ρ)-plane with the *CXC*-locus $Z_l \approx 0$ (see Figs 2(a)-4(a)) arising due to the respective negligible values $P_c \approx 0$. As a result of such "collapse" the symmetric quadratic functions of Zeno-line for pressure expressed in terms either reduced temperature or reduced density with the same Boyle's constants ρ_B and T_B :

$$P_{Z=1} = k_B \rho_B T \left(1 - \frac{T}{T_B} \right) \quad (a) \quad P_{Z=1} = k_B T_B \rho \left(1 - \frac{\rho}{\rho_B} \right) \quad (b) \quad (33)$$

become inapplicable alongside the isolines ρ_B and T_B of a low-temperature *CXC*. The revealed by *FT*-model asymptotic discontinuities of the disorder parameter $x = (s_g - s_l) / 2k_B$ and the reduced slope $A_\sigma = (T / P_\sigma) dP_\sigma / dT$ are also interconnected at each point of *VLE*-transition by the thermodynamic Clausius-Clapeyron's equation:

$$x = A_\sigma (Z_g - Z_l) / 2 \quad (34)$$

The asymptotic behavior of compressibility factor $Z_{g,l}$ is presumably (see Figs 2(b)-4(b)) smooth, at least, for its first derivative $(\partial Z / \partial \rho_g)_{T_c} = (\partial Z / \partial \rho_l)_{T_c}$ taken at CP along the critical T_c -isotherm. In this case the critical jump-like discontinuity of x is determined completely by the critical discontinuity of $A_\sigma(\rho)$ changeable from the non-universal value $A_c(\rho_g \rightarrow \rho_c)$ to the universal one $A_c^0(\rho_l \rightarrow \rho_c) = 4$. The Clausius-Clapeyron's Eq.(35) is reduced at low temperatures to the quite simple approximate form termed the Clapeyron's equation (T_b is the normal boiling point):

$$A_\sigma(T \leq T_b) = 2x. \quad (35)$$

Thus the critical isochore ρ_c is asymptotically tangent to the *CXC*-diameter. This is similarly to that observable in the (x, ρ) -plane of Fig. 1. Since the critical isotherm T_c is supposedly tangent to *CXC* [39, 40] in both (T, ρ) - and (Z, ρ) -planes one may admit the only crossing between *CXC* and its diameter but not the divergence of latter. However, the role of critical isobar P_c in the (T, ρ) -plane is crucial, in accordance with *FT-EOS* [20, 21], to explain the singular *CP*-nature. Indeed, in the (T, ρ) -plane P_c -curve is asymptotically tangent to *CXC* only at $\rho_g \leq \rho_c$ but for the higher densities $\rho_l > \rho_c$ it coincides with the *l*-branch $\rho_l(T)$ of *CXC*. Analogously, in the (P, ρ) -plane T_c -curve is asymptotically tangent to *CXC* only at $\rho_l \geq \rho_c$ but for the lower densities $\rho_g < \rho_c$ it coincides with the *g*-branch $\rho_g(P_\sigma)$ of *CXC*.

The existence of a low-temperature anomalous range of compressibility detected by Figs. 2-4 makes the widespread now linear Zeno-methodology of predictions [6-10] to be rather questionable in this region. As a consequence, the supposed direction of the tangent Boyle's $Z_B = 1$ -line to the *l*-branch of *CXC* $\rho_l(T)$ can be determined only visually. This procedure can lead to the similar uncertainties (see Figs 3(a), 4(a)). The curvilinear shape of *CXC* diameter provides also the similar uncertainties in the (T, ρ) -plane. The situation can be essentially revised, from our viewpoint, by the long-range linear extrapolation to zero temperature only the reliable experimental data $\rho_0(T \leq T_b; P_0)$ measured at atmospheric pressure P_0 . The aim of such assumption is, first of all, the reliable estimate of a physically plausible value of the excluded volume b_0 (similar to that from Eq.(3)) without any appeals to the fictive Boyle's density ρ_B introduced by Eq.(4) in the context of Zeno-methodology.

Table 3. GFA-variants of the Boyle’s temperature predicted by Eqs.(36a,b).

Fluid	Z_c	A_c	T_c / T_B	T_c / T_B^0	T_c / T_B [7]
Argon	0.2919	5.833	0.281	0.381	0.38
Krypton	0.2911	5.787	0.284	0.382	0.38
Xenon	0.2900	5.818	0.284	0.383	0.38
Methane	0.2895	5.900	0.281	0.384	0.38
Nitrogen	0.2895	6.072	0.273	0.387	0.39
Ethylene	0.2812	6.354	0.270	0.395	0.40
Ethane	0.2793	6.390	0.270	0.398	0.40
Propane	0.2790	6.520	0.266	0.398	0.40
Nitrous Oxide	0.2760	6.590	0.266	0.403	
Acetylene	0.2750	6.810	0.259	0.404	
Carbon Dioxide	0.2745	6.838	0.259	0.405	0.41
Sulfur Hexafluoride	0.2739	6.960	0.255	0.406	
Ammonia	0.2433	7.269	0.276	0.457	
Water	0.2292	7.860	0.272	0.485	
Methanol	0.2209	8.438	0.263	0.503	
Ethanol	0.2411	8.295	0.245	0.461	

It is interesting to note that the restrictions of the basic lattice-gas model implied by the Ib-scaling *EOS* at the description of real fluids in any range of subcritical temperatures become understandable for some adepts of Zeno-line’s methodology too. In particular, authors [44] have concluded that the accuracy of empirical projective map proposed in [10] for the transformation of actual *CXC* into the lattice-gas’ symmetric (T, ρ) -locus may be significantly improved “by using as input, in place of the lattice gas, the original *vdW EOS* or (it is our cursive) simulation results for the *LJ-potential*” (see, however, Sec. I). Such alternative possibility is emphasized in [44] by the illustrative drawing of two combinations of Zeno-line with rectilinear diameter for the *vdW*- and *LJ*-fluids in the (T, ρ) -plane (see also [6]. For both straight lines, the intersection at the supposed Boyle’s point can be realized (in opposite to Zeno-methodology [8-10]) only at the meaningless negative densities. Such discrepancy was also discussed [45] in terms of the alternative empirical straight line described by Eq.(8a). The presumable resulting correlation Z_c (ω – the Pitzer’s acentric factor) [10, 41] is, of course, the known and typical *PCS*-property [6, 7].

FT-model provides two independent GFA-variants of analytic prediction for the ratio $T_{cB}^* = T_c / T_B$ by the exact equations:

$$\frac{T_c}{T_B} = \frac{A_c - 2}{2Z_c(A_c - 1)^2} \quad (a) \quad \frac{T_c}{T_B^0} = \frac{A_c^0 - 2}{2Z_c(A_c^0 - 1)^2} = \frac{1}{9Z_c} \quad (b) \quad (36)$$

This result obtained without any geometric constructions is reported in Table 3. The excellent predictive ability of *FT*-model (see the last column) corresponds just to the asymptotic universal $A_c^0 = 4$ slope measurable along *l*-branch. Namely it provides also the *FT*-model’s prediction of non-classical critical exponents for liquid:

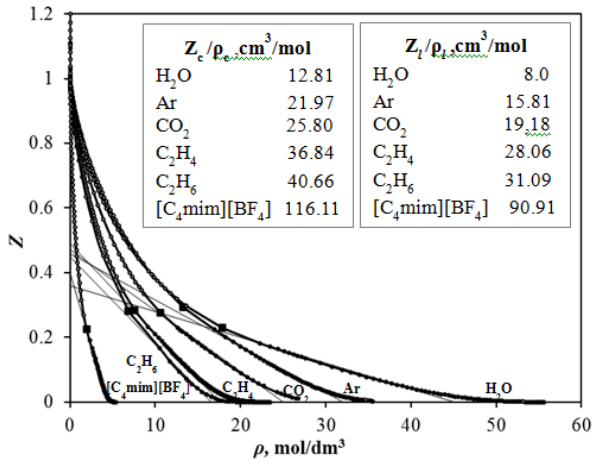


Fig. 5. Elongate forms of CXC for the different molecular compounds represented: a) – to confirm the universal and, simultaneously, quite distinct shapes of g -branch $Z_g(\rho)$ and l -branch $Z_l(\rho)$ in accordance to GFA-concept [20]; b) – to demonstrate the existence of *impressively rectilinear segment of l -branch* located between the near-critical and low-temperature regions; c) – to emphasize the presence of singular (marginal) segments of $Z_{g,l}(\rho)$ -behavior belonging to both axes of (Z,ρ) -plane (see text); d) – to point out the approximate lower boundary Z_l/ρ_l of anomalous liquid state (see insertion).

$\alpha_{FT} = 1/6$, $\beta_{FT} = 1/3$, $\gamma_{FT} = 7/6$, $\delta_{FT} = 9/2$ following from the exact *WMG*-model. The average accuracy of graphic predictive *Zeno*-methodology in Fig. 2(a) for C_2H_6 and Fig. 3(a) for H_2O can be now estimated by comparison with the analytic *FT/PCS*-prediction of Table 3: $\delta_{C_2H_6} = 11.4\%$, $\delta_{H_2O} = 4.8\%$. The second predicted by Eq. (36a) value T_c / T_B based on two actual nonuniversal *PCS*-criteria Z_c, A_c for an asymptotic g -phase determines the upper boundary of predicted T_B -value which indicates the overall uncertainty $T_B - T_B^0 > 0$ of its thermodynamic definition (see the recent work [46]).

III. Conclusion. The “Procrustean bed” of binodal (with its restrictiveness of *criticality*) and them-*pirical* rectilinear (only coincidentally) *CXC*-diameter are main obstacles to wake to the understanding *GFA*-concept and to the respective discussed here *FT/LJ*-simulation. The measurable *CXC* of real fluids and its curvilinear (slightly or strongly) locus of midpoints can be very approximately represented in terms of *mf*-concepts (binodal and rectilinear diameter). They are, most likely, the thermodynamically more complex objects in comparison with the discrete models of ordinary or even decorated lattices. Nevertheless, the additional involvement of the universal *GFA*-behavior accepted for the vapor pressure is desirable. It reveals the fundamental interrelation between the *Ib*-phenomenology of local criticality and the *Wb*-

phenomenology of an entire (or global) *VLE*-transition. To our mind, this revision is the necessary step to reconcile the traditional *PCS*-methodology with the different variants of the scaling universality without the crossover concept [15]. Fig. 5 and its illustrative meaning can be considered as the striking confirmation of *GFA*-principle formulated as the modified *FT*-model's variant for *Wb*-phenomenology. The universal and similar shapes of the elongate *g*- and *l*-branches are evident as well as a further necessity to investigate the *GFA*-concept and *Wb*-phenomenology modified by *FT*-model. Recently, the set of discussed here results and observations has been used to formulate the novel predictive *GFA*-methodology termed the *congruent vapor-liquid (CVL) diagram* [46]. It is applicable to the real fluids in the whole *f*-range of temperatures $(0, T_B]$. Hence, the traditional *VLE*-diagram corresponds only to the certain fragment of a more general *CVL*-diagram. The performed numerical estimates of *CP*- and *CXC*-prediction are quite promising for the hardly measurable in the region of criticality fluids.

REFERENCES:

1. *Cerdeiriña C. A., Orkoulas G. and Fisher M. E.* Soluble model fluids with complete scaling and yang-yang features // *Phys. Rev. Lett.* – 2016. – Vol. 116. – P. 040601.
2. *Kim Y. C., Fisher M. E. and Orkoulas G.* Asymmetric fluid criticality. I. Scaling with pressure mixing // *Physical Review E.* – 2003. – Vol. 67. – P. 061506.
3. *J. Wang and M. A. Anisimov* Nature of vapor-liquid asymmetry in fluid criticality // *Physical Review E.* – 2007. – Vol. 75. – P. 051107.
4. *H. E. Stanley* // *Introduction to phase transition and critical phenomena.* – Clarendon Press, Oxford, 1971.
5. *J. J. Rehr and N. D. Mermin* Revised scaling equation of state at the liquid-vapor critical point // *Physical Review A.* – 1973. – Vol 3. – P. 472.
6. *D. Ben-Amotz and D. R. Herschbach* Correlation of Zeno ($Z=1$) line for supercritical fluids with vapor-liquid rectilinear diameters // *Israel Journal of Chemistry.* – 1996. – Vol. 30(1-2).
7. *L. P. Filippov* Methods of calculation and prognosis for properties of substances. – Moscow University Publications, Moscow, 1988.
8. *E. M. Apfelbaum, V. S. Vorob'ev and G. A. Martynov* Triangle of liquid-gas states // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2006. – Vol. 110 (16). – P. 8474-8480.
9. *E. M. Apfelbaum and V. S. Vorob'ev* The saturation pressure for different objects in reduced variables and the justification of some empirical relations set from the van der Waals equation // *Chemical Physics Letters.* – 2014. – Vol. 591. – P. 212-215.
10. *V. L. Kulinskii* The critical compressibility factor value: Associative fluids and liquid alkali metals // *Journal of Chemical Physics.* – 2014. – Vol. 141. – P. 054503.
11. *J. K. Johnson, J. A. Zollweg and K. E. Gubbins* The Lennard-Jones equation of state revisited // *Molecular Physics.* – 1993. – Vol. 78. – P. 591-618.
12. *A. Lotfi, J. Vrabec and J. Fischer* Vapour liquid equilibria of the Lennard-Jones fluid from the *NpT* plus test particle method // *Molecular Physics.* – 1992. – Vol. 76. – P. 1319-1333.
13. *B. Smit, Ph. de Smedt and D. Frenkel* Computer simulations in the Gibbs ensemble // *Molecular Physics.* – 1989. – Vol. 68. – P. 931-950.

14. *F. Bresme, E. Lomb and J. L. F. Abascal* Influence of association on the liquid–vapor phase coexistence of simple systems // *Journal of Chemical Physics*. – 1997. – Vol. 106. – P. 1569.
15. *A. K. Wyczalkowska, J. V. Sengers and M. A. Anisimov* Critical fluctuations and the equation of state of van der Waals // *Physica A*. – 2004. – Vol. 334. – P. 482.
16. *D. R. Douslin and R. H. Harrison* Pressure, volume, temperature relations of ethane // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1973. – Vol. 5. – P. 491-512.
17. *L. Luettmmer-Strathmann, S. Tang and J. V. Sengers* A parametric model for the global thermodynamic behavior of fluids in the critical region // *Journal of Chemical Physics*. – 1992. – Vol. 97. – P. 2705-2717.
18. *V. B. Rogankov and L. Z. Boshkov* Gibbs solution of the van der Waals-Maxwell problem and universality of the liquid-gas coexistence curve // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2002. – Vol. 4. – P. 873-878.
19. *V. B. Rogankov and V. A. Mazur* A novel concept of symmetry in the model of fluctuational thermodynamics // *Journal of Molecular Liquids*. 2003. – Vol. 105(2-3). – P. 165-177.
20. *V. B. Rogankov and V. I. Levchenko* Global asymmetry of fluids and local singularity in the diameter of the coexistence curve // *Physical Review E*. – 2013. – Vol. 87. – P. 052141.
21. *V. B. Rogankov* Fluctuational-thermodynamic interpretation of small angle X-ray scattering experiments in supercritical fluids // *Fluid Phase Equilibria*. – 2014. – Vol. 383. – P. 115-125.
22. *A. Michels, B. Blaisse and C. Michels* The isotherms of CO₂ in the neighbourhood of the critical point and round the coexistence line // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*. – 1937. – Vol. 160. – P. 358-375.
23. *R. B. Stewart and R. T. Jacobsen* Thermodynamic properties of argon from the triple point to 1200 K with pressures to 1000 MPa // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1989. – Vol. 18. – P. 639.
24. *W. Duschek, R. Kleinrahm and W. Wagner* Measurement and correlation of the (pressure, density, temperature) relation of carbon dioxide II. Saturated-liquid and saturated-vapour densities and the vapour pressure along the entire coexistence curve // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1990. – Vol. 22. – P. 841-864.
25. *J. Weiner, K. H. Langley and N. C. Ford Jr.* Experimental evidence for a departure from the law of the rectilinear diameter // *Physical Review Letters*. – 1974. – Vol. 32. – P. 879.
26. *W. Wagner and A. Pruss* The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 2002. – Vol. 31. – P. 387.
27. *S. Jünger, B. Knuth and F. Hensel* Observation of Singular Diameters in the Coexistence Curves of Metals // *Physical Review Letters*. – 1985. – Vol. 55. – P. 2160.
28. *J. P. Valleau* Number-dependence concerns in Gibbs-ensemble Monte Carlo // *Journal of Chemical Physics*. – 1998. – Vol. 108. – P. 2962.
29. *A. Panagiotopoulos* Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble // *Molecular Physics*. – 1987. – Vol. 61. – P. 813-826.
30. *B. Smit* Phase diagrams of Lennard-Jones fluids // *Journal of Chemical Physics*. – 1992. – Vol. 96. – P. 8639.

31. *K. K. Mon and K. Binder* Finite size effects for the simulation of phase coexistence in the Gibbs ensemble near the critical point // *Journal of Chemical Physics*. – 1992. – Vol. 96. – P. 6989.
32. *D. A. Kofke* Direct evaluation of phase coexistence by molecular simulation via integration along the saturation line // *Journal of Chemical Physics*. – 1993. – Vol. **98**. – P. 4149-4162.
33. *D. Broseta, Y. Melean and C. Miqueu* Parachors of liquid/vapor systems: A set of critical amplitudes // *Fluid Phase Equilib.* – 2005. – Vol. **233**. – P. 86.
34. *F. Hensel* Critical behavior of metallic liquids // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1990. – Vol. **2**.
35. *M. W. Pestak, R. E. Goldstein, M. H. W. Chan, J. R de Bruyn, D. A. Balzarini and N. W. Ashcroft* Three-body interactions, scaling variables and singular diameters in the coexistence curves of fluids // *Physical Review B*. – 1987. – Vol. **36**. – P. 599.
36. *B. J. Thijsse* The dielectric constant of SF₆ near the critical point // *Journal of Chemical Physics*. – 1981. – Vol. 74. – P. 4678.
37. *M. Funke, R. Kleinrahm and W. Wagner* Measurement and correlation of the (p, ρ, T) relation of sulphur hexafluoride (SF₆). II. Saturated-liquid and saturated-vapour densities and vapour pressures along the entire coexistence curve // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2002. – Vol. 34. – P. 735-754.
38. *W. G. Hoover, G. Stell, E. Goldmark and G. D. Degani* Generalized van der Waals equation of state // *Journal of Chemical Physics*. – 1975. – Vol. **63**. – P. 5434-5438.
39. *L. Mistura* Change of variables in thermodynamics // *Nuovo Cimento* 51B. – 1979. – Vol. 125.
40. *L. Mistura* On the shape of the coexistence curve and of the critical isotherm in a density-density plane // *Physica* 104A. – 1980. – P. 181-188.
41. *N. Rai and E. J. Maginn* Vapor-Liquid Coexistence and Critical Behavior of Ionic Liquids via Molecular Simulations // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2011. – Vol. 2. – P. 1439-1443.
42. *V. B. Rogankov and V. I. Levchenko* Towards the equation of state for neutral (C₂H₄), polar (H₂O), and ionic ([bmim][Bf₄], [bmim][Pf₆], [pmmim][Tf₂N]) liquids // *Journal of Thermodynamics*. – 2014.
43. *L. P. N. Rebelo, J. N. C. Lopes, J. M. S. S. Esperança and E. Filipe* On the critical temperature, normal boiling point, and vapor pressure of ionic liquids // *Journal of Physical Chemistry*. – 2005. – Vol. **B109**. – P. 6040-6043.
44. *Qi Wei and D.R.Herschbach* Isomorphism in Fluid phase diagrams: kulinskii transformations related to the acentric factor // *Journal of Physical Chemistry*. – 2013.– Vol. **C117 (43)**. – P. 22438–22444.
45. *V. S. Vorob'ev* How to turn real substance liquid-gas coexistence curve in binodal of lattice gas // *Chemical Physics Letters*. – 2014. – Vol. **605-606**. – P. 47-50.
46. *O. V. Rogankov Jr. and V. B. Rogankov* Can the Boyle and critical parameters be unambiguously correlated for polar and associating fluids, liquid metals, ionic liquids? // *Fluid Phase Equilibria*. – 2017. – Vol. **434**. – P. 200-210.

**Роганков О. В. мл., Мазур В. А., Калинин В. В., Сергеева А. Е.,
Левченко В. И., Швець М. В., Роганков В. Б.**

Вытянутая кривая сосуществования и её криволинейный диаметр как факторы глобальной флюидной асимметрии

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены ряд несогласованностей в принятых методологиях предсказания, используемых в районе пар-жидкостного сосуществования и критической точки. Как правило, они возникают в связи с разными толкованиями концепции «прямолинейного диаметра» в плоскости температура-плотность. Он часто искривлен на практике и может расходиться в двух альтернативных описаниях критичности: 1) основанной на модели Изинга феноменологии полного скейлинга и 2) классической феноменологии перехода пар-жидкость, разработанной ван-дер-Ваальсом-Максвеллом-Гиббсом. Вторая из них существенно модифицирована в модели флуктуационной термодинамики. Новое преобразование для полной кривой сосуществования основано на измеряемых равновесных данных, полученных вдали от критической области. Предложенное в настоящей работе, оно позволяет с приемлемой точностью определить положение критической точки, которое соответствует пересечению между вытянутой кривой сосуществования в плоскости фактор сжимаемости-плотность и её выражено-криволинейным здесь диаметром. Универсальность принципа глобальной флюидной асимметрии, сформулированного ранее в модели флуктуационной термодинамики, доказана для всего температурного интервала перехода пар-жидкость. Развита предсказательная методология определения критической точки может быть особенно полезной для ряда веществ, в которых её прямое измерение крайне затруднено или невозможно.

**Роганков О. В. мол., Мазур В. О., Калинин В. В., Сергеева О. Е.,
Левченко В. І., Швець М. В., Роганков В. Б.**

Витягнута крива співіснування і її криволінійний діаметр як фактори глобальної флюїдної асиметрії

Анотація

Розглянуто ряд неузгодженостей в прийнятих методологіях передбачення, використовуваних в районі пара-рідинного співіснування і критичної точки. Як правило, вони виникають у зв'язку з різними тлумаченнями концепції «прямолінійного діаметра» в площині температура-густина. Він часто викривлений на практиці і може розходитися в двох альтернативних описах критичності: 1) заснованої на моделі Ізинга феноменології повного скейлінга і 2) класичної феноменології переходу пара-рідина, розробленої ван-дер-Ваальсом-Максвеллом-Гіббсом. Друга з них суттєво модифікована в моделі флуктуаційної термодинаміки. Нове перетворення для повної кривої співіснування засноване на вимірюваних рівноважних даних, одержаних вдалині від критичної області. Запропоноване в цій роботі, воно дозволяє з прийнятною точністю визначити положення критичної точки, яке відповідає перетину між витягнутою кривою співіснування в площині фактор стисливості-густина і її виражено-криволінійним тут діаметром. Універсальність принципу глобальної флюїдної асиметрії, сформульованого раніше в моделі флуктуаційної термодинаміки, доведена для всього температурного інтервалу переходу пара-рідина. Розвинута передбачувальна методологія визначення критичної точки може бути особливо корисною для ряду речовин, в яких її пряму вимірювання вкрай утруднене або неможливе.

УДК: 536.42:[678.046.9:621.3.035.221.642]

**Шут М. І., Рокицька Г. В., Розанович В. Ю., Челнокова С. М.,
Рокицький М. О.**

*НПУ імені М.П. Драгоманова, м. Київ, Україна
E-mail: maksal@bigmir.net*

Аналіз релаксаційних характеристик системи пентапласт – AgI

У даній роботі проведено аналіз мультиплетної залежності dC_p/dT композитів системи пентапласт – AgI в температурному інтервалі склування, форма якої спричинена присутністю структурно-активних частинок йодиду срібла та визначено комплекс їх релаксаційних характеристик. Показано, що калориметричний метод аналізу релаксаційних процесів може бути застосований і до полімерних композиційних матеріалів до складу яких входять полімери здатні до кристалізації, а саме високомолекулярні полієфіри та дисперсні наповнювачі.

Аналіз зміни теплоємності в залежності від вмісту наповнювача (φ ; %, об.) дає змогу отримати інформацію про тепловий рух молекул та міжмолекулярну взаємодію. Найбільш просто за результатами вимірювань теплоємності визначаються температура плавлення, питома теплота плавлення та температура склування, тобто процеси в яких одночасно приймає участь велика кількість макромолекул і які пов'язані з кооперативним рухом молекул полімеру. Визначення температурної залежності теплоємності дозволяє вивчати також і процеси, при яких зміни характеру молекулярного руху не пов'язані з фазовими переходами, наприклад при переході молекули на вищий (нижчий) енергетичний рівень відбувається поглинання (виділення) кількості теплоти, що легко фіксується експериментально. Прикладом таких процесів може бути, зокрема перехід із однієї кристалічної модифікації в іншу.

Визначенню параметрів процесу склування полімерних матеріалів із вимірювань теплоємності присвячено ряд робіт [1, 2], в яких детально розглянуто сукупність факторів, які визначають вплив структури та хімічного складу на параметри склування полімерних матеріалів. Недоліками цих робіт є неспроможність детального опису впливу дисперсних наповнювачів на полімерну матрицю композиції у складі полімерних композиційних матеріалів, що набувають все ширшого застосування.

Подолати вищезгадані утруднення є можливим з урахуванням мікрогетерогенності полімерної матриці в складі полімерної композиції, тобто наявності поблизу твердої поверхні частинок дисперсного наповнювача поверхневих шарів полімеру, що дозволяє якісно пояснити характер зміни абсолютних значень теплоємності та стрибка теплоємності при температурі склування композитів.

Незважаючи на дещо нижчу точність визначення параметрів процесу склування з теплофізичних досліджень у порівнянні з іншими методами, такі вимірювання вигідно відрізняються тим, що окрім термодинамічних аспектів дозволяють аналізувати також і релаксаційний характер молекулярних процесів.

Останній факт дозволяє визначати комплекс релаксаційних характеристик полімерних матеріалів, а також композитів на їх основі за даними теплофізичних досліджень без проведення додаткових вимірювань методами механічної, діелектричної, ядерної магнітної релаксації тощо.

Не дивлячись на явні переваги методу, кількість робіт, присвячених визначенню комплексу релаксаційних характеристик - енергії активації α -процесу релаксації U_{α} , передекспоненціального множника B_{α} , температури склування T_{α} , напівширини температурного інтервалу релаксаційного переходу C_0 , рівня кооперативності процесу склування W , енергія активації α -процесу релаксації кооперативу сегментів $U_{\alpha \text{ кооп}}$, незначна.

Аналіз літературних даних [1, 2] показує, що на сьогоднішній день практично відсутні роботи, присвячені визначенню комплексу релаксаційних характеристик полімерів, які здатні до кристалізації і, зокрема, високомолекулярних поліефірів теплофізичними методами. Тому проведення теплофізичних досліджень полімерних композиційних матеріалів на основі пентапласту є актуальним.

Наведені вище міркування застосовні для аморфних полімерів, що не містять наповнювачі, пластифікатори, отверджувачі тощо. При наявності подібного роду домішок процес склування набуває більш складного характеру і теорія визначення комплексу релаксаційних характеристик за результатами аналізу температурних залежностей питомої теплосмості вимагає уточнень та доповнень.

Так, при наповненні полімерів дисперсними частинками процес склування може розділятися на декілька окремих процесів, пов'язаних, наприклад, з низькотемпературним і високотемпературним процесами склування, поява яких викликана різною дією модифікаторів на молекулярну рухливість різних кінетичних одиниць полімерної матриці [3, 4]. У чистому полімері вплив області із різною сегментальною рухливістю може і не викликати помітної мультиплетності релаксаційних максимумів на експериментальних залежностях інтенсивності зміни питомої теплосмості dC_p/dT , тоді як при модифікуванні полімеру під впливом структурно активних домішок поблизу поверхні розділу полімер – модифікатор у багатьох випадках спостерігається роздвоєння піків відповідних переходів як результат, наприклад, зміни інтенсивності молекулярної рухливості кінетичних одиниць.

Такий підхід дозволяє фізично обґрунтовано виконати розділення процесу склування на два окремих процеси, що виникли внаслідок наповнення полімера дисперсними частинками, і дає можливість також окремо визначити комплекс їх релаксаційних характеристик. Для цього достатнім є використання подвійного набору фітінг - параметрів, що є індивідуальними для кожного композиційного матеріалу та відповідних кінетичних одиниць [5, 6].

Залежність параметрів склування, а саме температури початку T_{11} та температури T_{12} кінця низькотемпературної, та температур початку T_{21} та кінця T_{22} високотемпературної складових процесу склування від концентрації дисперсного наповнювача яскраво свідчить про суттєвий вплив присутності наповнювача на структуру полімерної матриці.

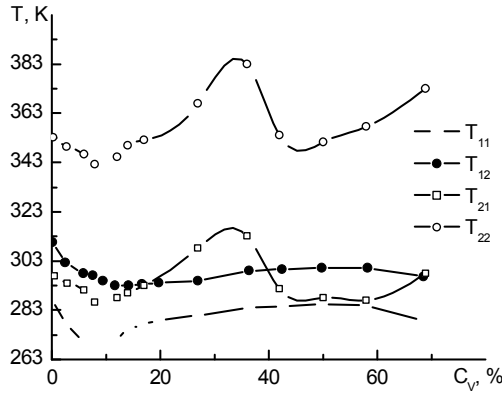


Рис.1. Концентраційні залежності температур початку T_{11} та кінця T_{12} низькотемпературної і початку T_{21} та кінця T_{22} високотемпературної складових процесу склування композитів системи пентапласт – AgI: 1 – T_{11} ; 2 – T_{12} ; 3 – T_{21} ; 4 – T_{22}

Аналіз концентраційних залежностей температур початку та кінця низькотемпературної складової процесу склування у системі пентапласт – йодид срібла показує, що за характером зміни температур концентраційну область можна умовно поділити на чотири ділянки [7].

Перша, обмежена концентраціями φ від 0 до 8 %, при збільшенні вмісту дисперсного AgI, характеризується деяким пониженням температури початку процесу склування. Така поведінка T_1 , на нашу думку, викликана структурною активністю наповнювача.

Як показали рентгенографічні дослідження в цій області концентрацій спостерігається пониження загального ступеня кристалічності композитів, яке веде до підвищення рухливості кінетичних одиниць полімерних ланцюгів і сприяє їх більш інтенсивному тепловому руху.

На другій ділянці, при збільшенні концентрації до 36 %, наповнювач AgI, виступаючи у ролі зародків структуроутворення, обмежує рухливість сегментів макромолекул поблизу поверхні наповнювача а, отже, і підвищує температуру початку процесу склування, оскільки пониження рухливості сегментів, які приймають участь у релаксаційному процесі, веде до підвищення його енергії активації.

Третя область концентрацій – $36 < \varphi \leq 58 \%$ характерна перебуванням полімеру у стані граничних шарів. Зменшення радіальних напруг на межі поділу пентапласт – йодид срібла, приводить до незначного підвищення ступеня кристалічності пентапласту в стані граничних шарів, які, очевидно, мають більш впорядковану по відношенню до полімеру в об’ємі, структуру.

У четвертій області при $\varphi \geq 69 \%$, внаслідок нестачі полімерного зв’язуючого виникають розриви пристінного шару полімеру, що веде до част-

кової аморфізації полімерних залишків та зумовлює підвищення інтенсивності теплового руху сегментів макромолекул і, як наслідок, пониження температури T_l .

Характер концентраційної залежності температури кінця T_{l2} низькотемпературної складової процесу склування є практично аналогічним до відповідної залежності T_{l1} з однією відмінністю, що полягає у незначному зміщенні температурного мінімуму у бік вищих концентрацій і може бути пояснене зростанням сегментальної рухливості, а також поступовим зростанням частки α -модифікації пентапласту внаслідок підвищення температури.

Розглядаючи високотемпературну складову склування слід звернути увагу на більшу, по відношенню до низькотемпературної, чутливість полімерної матриці до впливу дисперсного наповнювача – йодиду срібла.

Для більш глибокого розуміння модифікуючого впливу дисперсного наповнювача на полімер, зокрема на поведінку температурної залежності питомої теплоємності в області склування, необхідним є розрахунок комплексу релаксаційних характеристик для композитів системи пентапласт – AgI .

Аналіз значень передекспоненти $B_a \approx 5 \cdot 10^{-12}$ с дозволяє впевнитись у можливості застосування методики визначення комплексу релаксаційних характеристик із калориметричних досліджень для ненаповнених і наповнених високомолекулярних полієфірів, а саме пентапласту та композитів на його основі.

Експериментальні дані свідчать, що звуження напівширини інтервалу низькотемпературної складової процесу склування C_{01} при збільшенні концентрації дисперсного наповнювача до 27 % свідчить найбільш імовірно про зменшення ширини розподілу кінетичних одиниць за розмірами, що беруть участь у релаксаційному процесі.

Подальша сталість параметру C_{01} при $27 < \varphi < 69$ % вказує на очевидну гомогенність полімеру, що перебуває у стані граничних шарів. Останнє також підтверджується практичною сталістю величини енергії активації процесу.

Деяке зростання напівширини інтервалу високотемпературної складової склування C_{01} сукупно із ростом енергії активації при $20 < \varphi < 42$ % може свідчити про існування значного розподілу за розмірами структурних елементів, які утворилися внаслідок механічного диспергування, таких як кінці обірваних ланцюгів, ланцюги з одним вільним кінцем тощо. Числові значення параметру кооперативності w_1 та w_2 вказують на сукупну участь у релаксаційних процесах відповідно п'яти та шести кінетичних одиниць для низькотемпературної та високотемпературної складових, відповідно.

Таким чином дослідження температурної залежності теплоємності композитів системи в області склування полімерної матриці пентапласту виявили мультиплетний характер процесу склування та дозволили фізично обґрунтовано виконати розділення спостережуваного під час склування теплового ефекту на два окремих процеси, що викликані наповненням полімеру дисперсними частинками, та окремо визначити комплекс їх релаксаційних характеристик.

Література:

1. Янчевский Л. К., Шут Н. И., Лазоренко М. В., Левандовский В. В. Определение параметров релаксационного перехода по данным теплофизических измерений // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1990. – Т. 32, №2. – С.307-309.
2. Yanchevsky L. K., Levandovsky V. V. Determination of the parameters of the relaxation spectrum of polymers from the results of calorimetric measurements // Acta Polymer. – 1993. – V.44. – P.29-30.
3. Бартнев Г. М., Бартнева В. Г. Релаксационные свойства полимеров. – М.: Химия, 1992. – 384 с.
4. Бартнев Г. М., Сандитов Д. С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. – Новосибирск, 1986. – 238 с.
5. Січкара Т. Г., Янчевський Л. К., Горциунов О. В., Шут М. І. Калориметричний спосіб визначення комплексу релаксаційних характеристик епоксидних полімерів // Вопросы химии и химической технологии. – 2004, №1. – С. 227–230.
6. Горциунов О. В., Шут М. І., Січкара Т. Г., Рокицький М. О. Вплив мікророзмірних наповнювачів на теплофізичні властивості полімерних композиційних матеріалів // Тези доповідей Всеукраїнського з'їзду “Фізика в Україні”, Одеса: Астропринт. – 2005. – С. 92.
7. Рокицька Г. В., Шут М. І., Рокицький М. О., Січкара Т. Г., Борбіч Ю. О. Особливості процесу склування полімерного композиційного матеріалу пентапласт - AgI // Тезиси докладов XXVI Международной научной конференции “Дисперсные системы”. – Одесса: Астропринт. – 2014. – С.152-154.

**Шут Н.И., Рокицкая Г.В., Розанович В.Ю., Челнокова С.Н.,
Рокицкий М.А.**

Анализ релаксационных характеристик системы пентапласт – AgI

АННОТАЦИЯ

В данной работе проведен анализ мультиплетной зависимости dC_p/dT композитов системы пентапласт - AgI в температурном интервале стеклования, форма которой вызвана присутствием структурно-активных частиц йодида серебра, и определен комплекс их релаксационных характеристик. Показано, что калориметрический метод анализа релаксационных процессов может быть применен и к полимерным композиционным материалам, в состав которых входят полимеры, способные к кристаллизации, а именно высокомолекулярные полиэфиры и дисперсные наполнители.

**Shut M.I., Rokytzka H.V., Rozanovych V.Yu., Chelnokova S.M.,
Rokytzkyi M.O.**

Analysis of relaxation characteristics of penton - AgI

SUMMARY

In this study the composites dC_p/dT multiplet dependence has been analyzed in glass transition temperature, the relaxation characteristics have been determined. The form of this dependence is due to the presence of structure-active silver iodide particles. It is shown that calorimetric method of relaxation processes analysis can be used also to polymer composite materials which contain crystallizable polymers, namely, high-molecular polyesters and disperse fillers.

Altoiz B.A.¹, Popovskii A.Yu.², Butenko A.F.¹

¹ Odessa I.I. Mechnikov National University

² National University „Odessa Maritime Academy“

E-mail: altoiz41@gmail.com

Equilibrium parameters of a structured *n*-hexadecane layer

*The temperature dependences of the structural characteristics of the quasi-liquid-crystalline *n*-hexadecane layers – their equilibrium thickness and the degree of orientational order were determined by such optical methods as measurements of admixture dichroism and the anisotropy of heterophase interlayers. The values of these epitropic liquid-crystalline layer parameters were compared with those established earlier in rheological experiments.*

Introduction. It is well known that the solid surface is able to alter significantly wetting layer properties and may induce the spatially restricted state in some organic liquid in close vicinity of the substrate. This state is characterized by some peculiarities of physical-chemical characteristics which are sufficiently different from the bulk liquid ones. These peculiarities are caused by the fact of orientational ordering in the wall adjacent layer, which is much similar to classical mesophase. That is why this state was referred to as a special boundary phase of liquid or epitropic liquid crystalline (*ELC*) state [1]. The investigation of this quasi liquid crystalline phase structure is important and actual not only in fundamental aspect, but also is of undoubted interest from the application point of view. It is due to correlation between *ELC* properties of some alkanes (the main component of modern engine oils) and tribological characteristics of liquid interlayers in mechanisms, which in turn determine the conditions of accident-free operation and the minimum wear of friction mechanisms. In particular, it refers to the investigation of *n*-hexadecane, which is a homologue of alkane hydrocarbons row. Experimental studies and molecular dynamics simulations of *n*-hexadecane thin interlayers proved the presence of special properties of these objects [2-5].

Rheological investigations [6, 7] of thin symmetrical heterophase liquid interlayers (including *ELC* layers) (between metal substrates) made it possible to study the peculiarities of their transport phenomena and to establish the effect of shear flow on the temperature dependences of viscosity and stationary thickness of such *ECL* layers.

The obtained results were interpreted within the framework of the structural-rheological model [7, 8], according to which in a heterophase interlayer each of the substrates induces an *ELC* layer with the thickness d_s . This layer should be considered as a two-component mixture of a high-viscosity component and a low viscosity component of an isotropic liquid (the corresponding values of their viscosities and relative parts are η_s , s and $\eta_{vol}, 1-s$). These values determined the magnitude of experimentally measured *ELC* layer viscosity η . From the other side this value may be

calculated as the viscosity of the two liquids mixture.. This calculation may be based on different model relationships [9 –11] (e.g. cubic root equation of Kendall- Monroe, double logarithmic equation of Valter - Refutas, the formulae connected with additivity of fluidities and etc.). In the first approximation the value of the layer viscosity η is determined by the linear superposition of viscosities of mixture components:

$$\eta = \eta_s \cdot s + \eta_{vol} \cdot (1 - s) = (\eta_s - \eta_{vol}) \cdot s + \eta_{vol}. \quad (1)$$

Heating leads to the process of orientational melting of the [12] layer that is why the thickness of the layer d_s and the relative part s of the ordered phase in it decrease (as, indeed, the values of η_s and η_{vol}). Therefore, the stationary (in steady-state flow) thickness of the structured layer $d_s(\gamma)$ decreases with increasing of the shear deformation rate γ (c^{-1}), taking the maximum equilibrium value $d_{0s} = d_s(\gamma \rightarrow 0)$ in the absence of the flow ($\gamma = 0$). Also, the shear flow, deforming the *ELC* layer, shifts the direction of the orientation of the vector of the director.

To explain the nature and mechanism of the formation of the *ELC* layer, its statistical model was proposed [13]. In this work, the highly viscous structured component of the layer is regarded as the "pile" of molecular associates which is adsorbed at the substrate. Within the framework of such a model, a theoretical calculation was made of the temperature dependence of the equilibrium thickness of the *ELC* layer $d_{0s}(\Delta T = T - T_m)$, where T_m is the melting point of its crystal.

A comparatively good agreement between the experimental results and the theoretical prediction for such polar aromatic hydrocarbon liquid as nitrobenzene achieved in the framework of the model showed the perspective of using such a model.

The model allows further development in order to describe the *ELC* state of non-mesogenic liquids of a different nature, consisting of non-polar but anisometric molecules. Experimental data that are necessary for comparison with the theoretical dependence $d_{0s}(\Delta T)$ may be obtained both in rheological and in optical experiments. It should be noted that this dependence is the most important tribological characteristic of the lubricant interlayer.

In rheological experiments carried out at isothermal conditions (with interlayers of different thicknesses), the value of the *ELC* layer "equilibrium" thickness d_{0s} was determined from the measured dependence $d_s(\gamma)$ by extrapolation to its value in the absence of the flow ($\gamma \rightarrow 0$). However, the extrapolation procedure always gives a considerable error, since measurements at extremely low values of the shear rate are rather difficult.

Therefore, one important **research task** of our investigation was to measure the temperature dependence of the equilibrium thickness by independent optical methods, in order to establish the reliability of the same functional dependence obtained by processing rheological experiments. Correlation of these dependences allows one to form a holistic view about the nature of the *ELC* state. Besides it is principally impossible to determine the value of the structural parameter s in rheological experiments. It, in turn, makes impossible the estimation of isotropic and high-viscosity

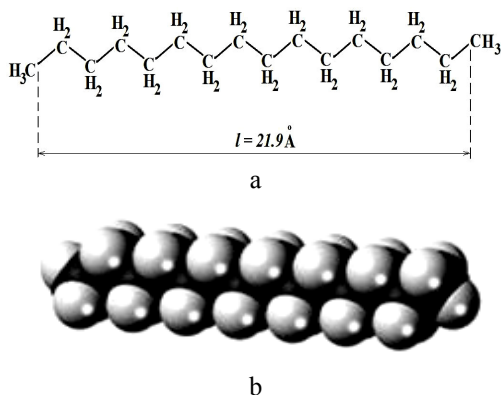


Fig 1. Structural formulae of *n*-hexadecane (a) and its Stuart-Briegleb model, which takes into account Van der Waals radii of atoms (b)

components contributions to the total viscosity of the layer (1) and its temperature dependence. However, since the parameter s is an analogue of the orientational order parameter q^1 of liquid crystals [14], the measurement (by optical methods) of the degree of ordering $q(\Delta T)$ makes it possible to make a reliable estimation of temperature dependence of these contributions.

The **subject of our study** was the *ELC* wall-adjacent *n*-hexadecane layers² contained in interlayers symmetrically bounded by metallic substrates in the absence of their flow, i.e. in the so called "static" friction triads. The elongated molecular form is a peculiarity of alkane structural characteristics. In the normal trans-isomeric state of aliphatic hydrocarbons the atoms in molecules are linked by single bonds, molecules have a filamentary (nematic) shape, and their hydrocarbon chains have the same polyethylene structure $CH_3-(CH_2)_n-CH_3$ [15]. *n*-Hexadecane molecules ($n = 16$, melting temperature $T_m = 291.2$ K) look like "rods"(Fig. 1) with the length $l \approx 21.9 \text{ \AA}$ [15].

A character feature of the **methods of investigation** was using the classical techniques developed for analysis of the structure of thermotropic *LC* [14], but specially modified for the case of *ELC* layer. Dichroism and optical anisotropy-birefringence (*BR*) [16] in heterophase interlayers were measured. Such methods, non-destructive for the *ELC* layer, allow us to establish exactly the values of its equilibrium thickness and order degree parameter in the absence of the flow. Earlier [16], the procedure of determination of the structural characteristics of the *ELC* layers of organic compounds by dichroism measurements was carried out in their interlayers, bounded by transparent dielectric substrates (quartz, sapphire, glass). To compare the results of measurements of the structural parameters of the *n*-hexadecane *ELC* layer obtained by the dichroism method with the results obtained in the described rheologi-

¹ This parameter also varies within the range from $q = 1$ (maximally structured layer) to $q = 0$ (disordered isotropic liquid).

² NZSP production, chemically pure qualification.

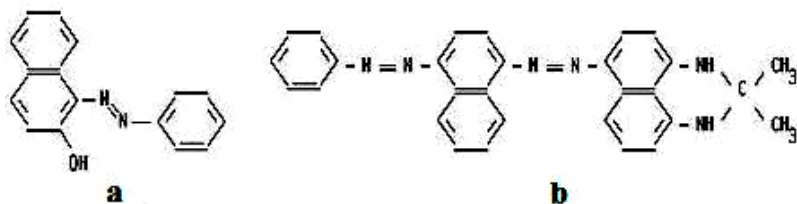


Fig.2. Structural formulae of dyes – “red sudan” (a) and “black sudan” (b)

cal experiments in a metallic rotational pair, it was necessary that the physical characteristics of the substrates (which bounded the liquid interlayer) were similar, i.e. the substrates in optical experiments should be also metallic.

On the other hand, in the method of measuring dichroism, the ray-of-light geometry of the experiment [17] assumes the transparency of the substrates. This contradiction was eliminated by vacuum thermal deposition of a thin semitransparent metallic layer (nichrome) on a substrate surface (optically polished quartz glasses³). As the serial equipment of spectral analysis did not allow us to study the absorption bands of the investigated aliphatic hydrocarbons located in the vacuum ultraviolet region ($\nu > 50000\text{cm}^{-1}$), we used the admixed absorption method of the guest-host type.

The reliability of the information obtained by this method is determined by the degree of isomorphism of the matrix and impurity molecules, so that the structural characteristics of the impurity molecules should be comparable with the corresponding parameters of the solvent matrix. At the same time, the dyes used must have a high extinction in the region of atmospheric ultraviolet and good solubility in the studied liquids also. The latter requirement led to the use of popular dyes – “sudan red” (maximum absorption band $\lambda_{\text{max}} \sim 0.472\text{ mcm}$) and “sudan black” (maximum absorption band $\lambda_{\text{max}} \sim 0.606\text{ mcm}$).

Fig. 2 shows the structural formulae of these compounds. From this figure one can see that the “black sudan” molecules are more extended in comparison with the “red sudan” ones (quantum chemical evaluations of their lengths give $l \approx 2.05\text{ nm}$ and $l \approx 1.05\text{ nm}$). Hence the “black sudan” molecules have the higher degree of isomorphism i.e. they are better compared in length and form with the “rods” of *n*-hexadecane. Nevertheless we usually used “red sudan” as guest impurity. This is due to its higher solubility and greater light extinction value which makes it possible to provide the reliable results of structure parameter investigation of thin interlayers ($d \sim 0.2 \div 5\text{ mcm}$) of solutions of such a low concentration (1÷3 weight %) in which the presence of an impurity practically has no influence on the structure of the studied hydrocarbon liquid matrix.

Beforehand, a wedge-like gap was formed by controlled (by interference colors) compression of the metallized quartz windows of the cell. Its profile was determined by the analysis of an interferogram, which was obtained by scanning this gap with a

³ Sizes ($\varnothing = 15\text{ mm}$, $h = 3\text{ mm}$), average value of asperities $\sim 20\text{ nm}$.

narrow monochromatic light probe [16]. Then the gap was filled in with the studied

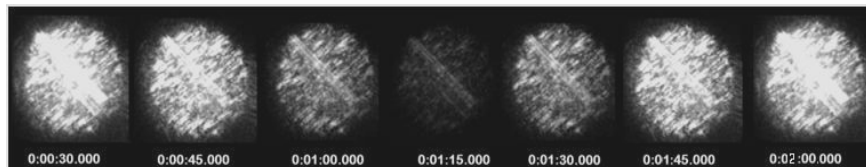


Fig. 3. The sequence of frames "captured" by the program for finding the minimum intensity (interval 15 s)

liquid, and the thickness dependence of the interlayer optical density $D = f(d)$ was measured.

The deviation of this dependence from the linear Booger form indicates the heterophase state of the interlayer. For the homeotropic orientation of molecules in the wall-adjacent *ELC* layers this dependence looks like a concave broken line, which may be approximated by such two linear dependences that minimize the total variance of experimental results. One of them in the region of small values of d corresponds to the absorption of the *ELC* layer, the other one – to the bulk isotropic *n*-hexadecane state.

The value of *ELC* layer BR was measured with the help of a special micro-polarimeter setup, with a laser ($\lambda = 0.65$ mcm) used as a light source. The investigated sample was a liquid interlayer bounded by steel substrates (gaging rods⁴), oriented in such a direction that the light beam was parallel to the surface of the bounding substrates (the geometry of the experiment called "the sample in the gap" [17]). The sample was placed between crossed Nicol prisms, and the magnitude of the phase shift was determined with the help of the Senarmon compensator (a plate of $1/4 \lambda$), which was set to a position corresponding to the minimum of the transmitted light intensity⁵.

In order to automate the experimental procedure and to increase the reliability of the data obtained, the second eyepiece of the binocular microscope was interfaced with a web camera that allowed us to digitize the variation of the field of view illumination with the rotation (by step motor) of the compensator in a real-time mode. The camera recorded a frame-by-frame video file of the sequence of alterations in transmitted (through the interlayer of a known thickness d) light intensity for each step of an angle of rotation (~ 0.01 rad).

Fig.3 illustrates the photographs of the video recorded frames of the light-guide output gap. One can see the alterations in the intensity of light transmitted through the interlayer of the sample ($d = 50$ mcm, $T = 300$ K), under the compensator rotation. At each photo the program displays the corresponding time from the beginning of the scanning procedure. From the video file, a frame with a minimum intensity was found programmatically and, accordingly, the azimuth of the extinguishing angle as-

⁴ Steel loganson tablets (4×10 mm) with a high degree of metal surfaces smoothness (12 grade of finish, average deviation of the profile $R_a = 0,02 - 0,04$ mcm).

⁵ The experimental procedure with an analysis of the method errors was described in detail in [15].

sociated with the phase difference δ between the components E_p and E_s of elliptically

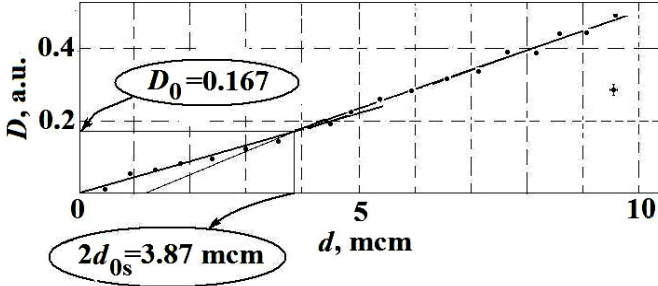


Fig.4. The thickness dependence of the optical density D of admixture absorption of the n -hexadecane interlayer ($\Delta T = 2.5$ K)

polarized light was determined. A thickness dependence $\delta(d)$ of a structurally inhomogeneous interlayer allows one [17] to establish the equilibrium thickness d_{0s} of the ELC layer and the value of its optical anisotropy.

Results and discussion. Measurement of the admixture dichroism of the dye as a “guest” in the wedge-like interlayers of n -hexadecane at various temperatures ΔT allowed us to determine the optical density $D(d, \Delta T)$ dependences on their thickness. From the analysis of each series of such experiments, the temperature dependences of the structural parameters $d_{0s}(\Delta T)$ and $q(\Delta T)$ of the n -hexadecane ELC layer on the metallized substrate were established. One of these dependences, measured at the temperature $\Delta T = 293.7 - 291.2 = 2.5$ K, is shown in Fig. 4.

The abscissa of the intersection point of these lines corresponds to the twice thickness of the wall-adjacent layer, and the values of their slope coefficients (μ_s and μ_{iso}) allowed us to calculate the value of the order parameter of the impurity molecules ($q = 1 - \mu_s / \mu_{iso}$). To eliminate the effect of interference oscillations (significant due to the increasing of the light reflection coefficient from a semi-transparent metalized surface), the experimental curve was preliminary smoothed by a moving average method (on the basis of 5 points). Experimental graph in fig.4 demonstrates that at a temperature of 2.5 K above the n -hexadecane melting point the equilibrium thickness of its ELC layer is $d_{0s} = 3.87 / 2 \sim 1.9$ mcm, the linear absorption coefficients of the admixture absorption of the ELC layer and of the isotropic “bulk” liquid are, respectively, $\mu_s \sim 4.3 \cdot 10^{-2} \text{ mcm}^{-1}$ and $\mu_{iso} \sim 5.5 \cdot 10^{-2} \text{ mcm}^{-1}$. These values, in turn, determine the value of the order parameter q of the impurity molecules in the ELC layer $q(2.5) \sim 0.22$. The same temperature dependence of the equilibrium thickness $d_{0s}(\Delta T)$ of the n -hexadecane ELC layer was also determined in measurements of the optical anisotropy of its liquid interlayers.

The results of the determination of the temperature dependence of the n -hexadecane ELC layer equilibrium thickness $d_{0s}(\Delta T)$ by these two independent optical methods are shown in Fig. 5.

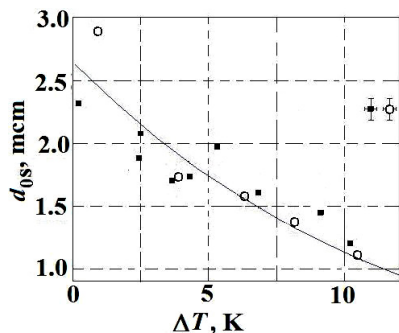


Fig. 5. Temperature dependence of the equilibrium thickness of the *n*-hexadecane ELC layer from the data of optical measurements. ■ – obtained by measuring of the admixture dichroism, ○ – obtained by BR measurements, solid line – approximation of rheological measurements [18].

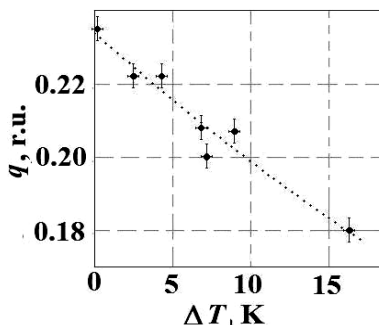


Fig. 6. Temperature dependence of the equilibrium value of the orientational order parameter q of the *n*-hexadecane ELC layer obtained by measurements of admixture dichroism

In addition, for comparison the line of the exponential trend $d_{0s}(\Delta T)$ is plotted on Fig.5. The equation of the trend was obtained by approximating the results of rheological measurements of the effective viscosity in the shear flow of the same heterophase interlayers of *n*-hexadecane. A sufficiently high degree of correlation of optical and rheological experimental results indicates their reliability and adequacy of the suggested structural-rheological model of the heterophase interlayers.

Fig. 6 illustrates the experimental results of $q(\Delta T)$ found by the dichroism method and shows the line of the approximating exponential dependence. The value found for the orientation order parameter of the guest molecules makes it possible to estimate the order parameter of the ordered *n*-hexadecane ELC matrix in which the molecules of the “red sudan” impurity are dissolved (solution concentration $C \sim 2.37$ weight percent). Obviously, the order degree of the matrix molecules will not be lower than that of the impurity ones, which correlates with the values of the orientational order parameter of aromatic ELC found earlier (by the intrinsic absorption dichroism method) [16].

By using the approximation found for the parameter $q(\Delta T)$ and its analogy with the parameter $s(\Delta T)$, the temperature dependences of the viscosity of the ELC of the *n*-hexadecane interlayer and its components were calculated, basing on equation (1). These contributions were calculated taking into account the rheological measurements of the effective viscosity and the values of the equilibrium structural parameters found in optical measurements. The results of calculated temperature dependences are presented in Fig. 7.

In the same figure, the temperature dependence of the sample “bulk” viscosity is shown for comparison. As can be seen from the figure, while heating, the graphs of the isotropic and bulk viscosity components approach, due to an increase in the con-

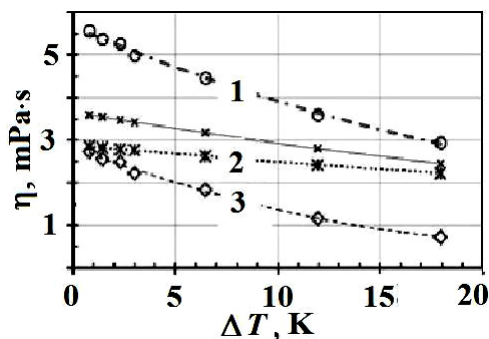


Fig.7. Temperature dependences of viscosity coefficients: 1 – *ELC* layer, 2 – "isotropic" component of the layer $\eta_{vol} \cdot (1-s) = f_1(\Delta T)$, 3 – "high-viscosity" layer component $\eta_s \cdot s = f_2(\Delta T)$, (×) – viscosity of *n*-hexadecane in the bulk $\eta_{vol}(\Delta T)$

tribution from the isotropic component (a decrease of the order parameter in the *ELC* layer).

Conclusions. Optical measurements of the dichroism and birefringence of heterophase *n*-hexadecane interlayers symmetrically bounded by metallic substrates made it possible to establish the nature of the temperature dependence of the equilibrium thickness of the *ELC* layer. This dependence satisfactorily correlates with the "limiting" (in the absence of flow) dependence $d_{os}(\Delta T)$ obtained in rheological experiments. This fact indicates the reliability of obtained results, the adequacy of the integrated approach in the *ELC* state research, and gives a possibility of using the obtained results for subsequent comparison with theoretical values calculated from the molecular-statistical model of the *ELC* layer.

We have to note that experimental data on the temperature dependence of the orientational order parameter of the *n*-hexadecane molecules in its *ELC* layer obtained from dichroism measurements are also significant, so the obtained form of the dependence $q(\Delta T)$ makes it possible to estimate the temperature dependences of the viscosity of the structured and isotropic components of the *ELC* layer.

References:

1. Derjaguin B. V., Altoiz B. A., Nikitenko I. I. Epitropic Liquid Crystal layers of Nonmesogens on Quartz Substrate // Journal of Colloid and Interface Science. – 1991. – Vol.145. – №2. – P. 441-446.
2. Веттегрень В. И., Тулицына А. И. . Исследование структуры тонких слоев гексадекана на металлической подложке методом ИК-спектроскопии //Письма в Журнал технической физики. – 1998. – Т. 24. – №. 10. –С.24-27.
3. Xia T. K., Uzi Landman Structure and dynamics of surface crystallization of liquid *n*-alkanes // Physical Review B. –1993. – Vol. 48. – №15. –P. 11313-11317.

4. *Cui S. T., Gupta S. A., and Cummings P. T.* Molecular dynamics simulations of the rheology of normal decane, hexadecane, and tetracosane // *Journal of Chemical Physics.* – 1996. – Vol. 105. – No. 3, P. 1214-1220.
5. *Baig C., Edwards B. J., Keffer D. J., and Cochran H. D.* Rheological and structural studies of liquid decane, hexadecane, and tetracosane under planar elongational flow using nonequilibrium molecular-dynamics simulations // *Journal of Chemical Physics.* – 2005. – Vol. 122 122, 184906
6. *Алтоуз Б. А., Кириян С. В.* Структурированные приповерхностные слои нормальных алканов // *Инженерно-физический журнал.* – 2010. – Т.83, № 3. – С. 608-612.
7. *Алтоуз Б.А., Асланов С.К., Кириян С.В.* Сдвиговое течение гетерофазной жидкой прослойки и ее структурно-реологическая модель // *Журнал технической физики.* – 2011, Т.81.– №8. – С.42-47.
8. *Кириян С.В., Алтоуз Б.А.* Вязкостно-температурные характеристики структурно-неоднородных прослоек немезогенных предельных углеводородов // *Физика аэродисперсных систем.* – 2010. – № 47. – С. 83–90.
9. *Robert C. Reid, John M. Prausnitz, Thomas K. Sherwood.* The properties of gases and liquids. – New York: McGraw – Hill Book Company, 1977, 704p.
10. *Stanislav Bretsznajder.* Wlasnosci gazow i cieczy. – Warsaw, 1966, 530p.
11. *Boris Zhmud.* Viscosity blending equations // *The European lubricants industry magazine.* – 2014, 93, p. 1–4.
12. *Ubbelohde A.R.* Melting and crystalline structure. – Oxford: Glarendon Press, 1965, 420 p.
13. *Алтоуз Б. А., Бондарев В. Н., Шатагина Е. А., Кириян С. В.* Модель организации эпитропной жидкокристаллической фазы // *Журнал технической физики.* – 2014. – №7. – С. 58-61.
14. *Жен П. Де.* Физика жидких кристаллов. – Москва: Мир, 1977, 396 с.
15. *Петров А. А.* Углеводороды нефти – М.: Наука, 1974.–264 с.
16. *Алтоуз Б. А., Поповский Ю. М.* Физика приповерхностных слоев жидкости. – Одесса: Астропринт, 1996, 153 с.
17. *Поповский А. Ю., Кириян С.В., Алтоуз Б. А., Бутенко А. Ф.* Методика исследования оптической анизотропии неоднородных микронных прослоек // *Физика аэродисперсных систем.* – Т. 43. – 2006. – С.45-54.
18. *Шатагина А. А., Шатагина Е. А., Шатагин И. А., Бутенко А. Ф.* Энергия активации вязкого течения прослоек предельных углеводородов с квази-макроскопической приграничной структурой // *Физика аэродисперсных систем.* – 2015. – № 52. – С. 21-27.

Алтоиз Б. А., Поповский А. Ю., Бутенко А. Ф.

**Равновесные параметры структурированного пристенного слоя
n-гексадекана**

АННОТАЦИЯ

Оптическими методами (измерениями примесного дихроизма и анизотропии гетерофазных прослоек) определены температурные зависимости структурных характеристик пристенных квазигидкокристаллических слоев n-гексадекана – их равновесной толщины и степени упорядоченности. Проведено сравнение значений этих параметров эпиторпного жидкокристаллического слоя с установленными ранее в реологических экспериментах.

Алтоїз Б. А., Поповський О. Ю., Бутенко О. Ф.

**Рівноважні параметри структурованого пристінного шару
n-гексадекану**

АНОТАЦІЯ

Оптичними методами (вимірюваннями домішкового дихроїзму та анізотропії гетерофазних прошарків) визначено температурні залежності структурних параметрів пристінних квазірідкокристалічних шарів n-гексадекану – їх рівноважної товщини та ступені впорядкованості. Наведено порівняння значень цих параметрів з тими, що були встановлені раніше у реологічних експериментах.

УДК 678.66.022.536.2

Січкач Т. Г., Василенко С. Л., Тульженкова О. С.

*Національний педагогічний університет імені М.П.Драгоманова, Київ.
E-mail: petko@i.ua*

Теплофізичні та релаксаційні характеристики двофазних систем на основі металонаповнених епоксидних полімерів

На основі проведення дослідження питомої теплоємності із застосуванням теорії релаксаційної спектроскопії епоксидних композицій наповнених високодисперсними порошками міді, нікелю та заліза зроблено висновки про стан взаємодії між полімерною матрицею та поверхнею наповнювача.

Вступ. Введення в епоксидний полімер металевих наповнювачів дозволяє значно покращити такі важливі властивості композицій як теплопровідність, електропровідність, міцність тощо. Це досягається не тільки за рахунок безпосереднього адитивного вкладу металевого наповнювача, але і за рахунок змін, що відбуваються в полімерній епоксидній матриці під впливом наповнювача [1]. Зміни в полімерній матриці традиційно вивчаються калориметричним методом, який є найбільш чутливим до змін структури композицій [2].

Об'єкти та методи дослідження. В нашій роботі вивчалися композиції на основі епоксидних смол-епоксидної діанової *ЕД-20* (*ЕС*) і епоксиуританової (*ЕУС*), затверджених поліетиленполіаміном *ПЕПА*. В якості наповнювачів були використані дисперсні метали: (*Ni*) – карбонільний нікель з розміром частинок 8-12 мкм; (*Cu1*) – електролітична дрібнодисперсна мідь з розміром частинок 5-8 мкм; (*Cu2*) – електролітична крупнодисперсна мідь з розміром частинок 90-120 мкм; (*Fe1*) – дрібнодисперсне карбонільне залізо з розміром частинок 2-5 мкм; (*Fe2*) – крупнодисперсне залізо з розміром частинок 90-120 мкм. Для відбору частинок необхідних розмірів, крупнодисперсні залізо і мідь фракціонували на ситах з відповідним розміром отворів.

Обговорення отриманих результатів. На рис. 1 представлено температурні залежності питомої теплоємності композицій *ЕС*, *ЕС+Cu2*, *ЕС+Ni*, *ЕС+Fe1*. На цих кривих спостерігаються ділянки, що відповідають склоподібному (~320÷360К) та високоеластичному (~390÷450К) станам епоксидної матриці досліджуваних композицій, а також класичний стрибок теплоємності (~360÷390К) при склуванні з чітко вираженими температурами початку та закінчення основного релаксаційного процесу склування. Відповідні значення температурних параметрів процесу склування представлено в таблиці 1.

Аналіз цих результатів показує, що ширина температурного інтервалу склування суттєво змінюється від композиції до композиції, тобто є чутливою до типу наповнювача. Крім того, очевидним є зростання температури склуван-

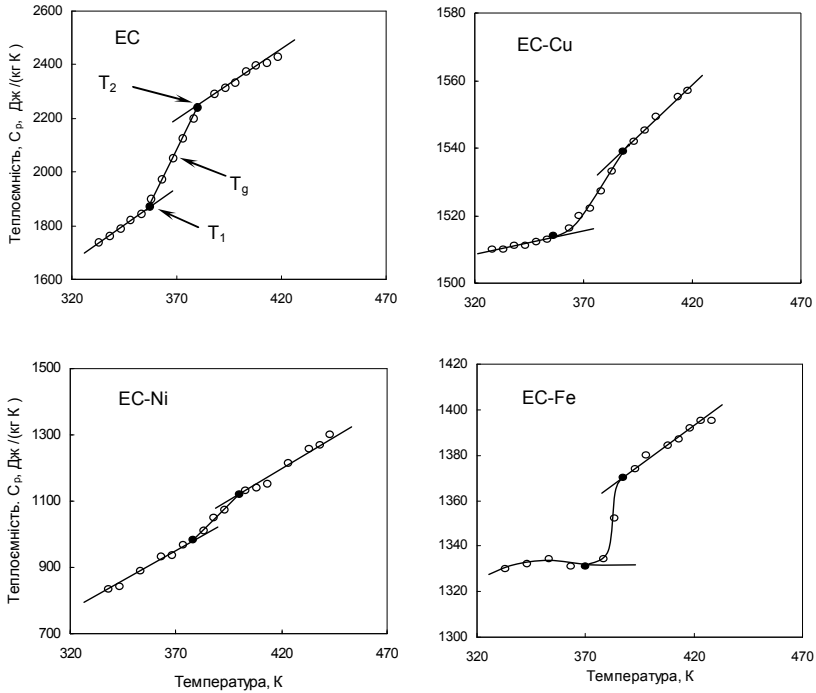


Рис. 1. Температурні залежності питомої теплоємності композицій на основі епоксидної смоли

Таблиця 1

Температурні параметри процесу склування композицій на основі епоксидної діанової та епоксиуретанової смол

Найменування композиції	T_1 , К	T_2 , К	ΔT , К	T_g , К
EC	355	380	25	367
EC-Cu2	356	387	31	371
EC-Ni	378	400	22	389
EC-Fe1	370	387	17	379
EUC	351	392	41	373
EUC-Cu2	347	373	26	360
EUC-Ni	374	404	30	389
EUC-Fe1	367	398	31	383

ня в ряду *EC*, *EC-Cu2*, *EC-Fe1*, *EC-Ni*. Знання температурних параметрів дозволило за методикою [3] визначити розрахункові значення "м'якої", головної та "жорсткої" складових склування вказаних композицій, які подані в таблиці 2, де ΔT_1 – розрахунковий температурний інтервал склування низькотемператур-

Таблиця 2

Розрахункові термодинамічні характеристики компонент склування композицій на основі епоксидної та епоксиуретанової смол

Найменування композиції	ΔT_1 , К	ΔT_2 , К	T_{a1} , К	T_{a2} , К
ЕС	23,3	23,4	366	368
ЕС-Cu2	23,4	23,8	367	375
ЕС-Ni	24,8	24,8	390	390
ЕС-Fe1	24,3	24,3	382	382
ЕУС	23,0	24,1	362	379
ЕУС-Cu2	22,8	23,0	358	362
ЕУС-Ni	24,5	24,8	386	391
ЕУС-Fe1	24,1	24,5	379	385

ної ("м'якої") компоненти склування, ΔT_2 – розрахунковий температурний інтервал високотемпературної компоненти склування, T_{a1} – температура склування "м'якої" компоненти, T_{a2} – температура склування "жорсткої" компоненти.

Аналіз даних таблиці 2 показує, що перехід в ЕС близький до ізольованого, тобто "м'яка" та "жорстка" компоненти збігаються, а отже, склад сегментів сітки близький до гомогенного, що підтверджує висновок динамічних механічних досліджень про близькість епоксидної матриці до повного тверднення при 70 °С. Така ситуація зберігається для композицій ЕС-Fe1 та ЕС-Ni. Іншою вона є для системи ЕС-Cu2, де має місце помітне розшарування сегментального складу з суттєво різними температурами склування від 367 до 375 К.

Як показано в [3], для аналізу експериментальних результатів, одержаних теплофізичними і механічними методами, ефективним є графічний метод розв'язку рівняння Больцмана-Арреніуса:

$$\tau_i = B_i e^{U_i/kT}$$

в координатах $\lg \tau = f(1/T)$, або $1/T = f(\lg \tau)$, де залежності представляються як:

$$\lg \tau = \lg B_i + \frac{U_i}{2,3k} \cdot \frac{1}{T_i} \quad (1)$$

$$\frac{1}{T_i} = \frac{T_i}{U_i} \lg \frac{C_i}{2\pi B_i} - \frac{2,3k}{U_i} \lg v_i \cdot \quad (2)$$

Константа C_i для дрібномасштабних і великомасштабних процесів відповідно становить 1 і 10 і зв'язує час релаксації τ_i з циклічною частотою ω_i , $\omega_i \tau_i = C_i$.

Аналіз температурно-частотних та температурно-часових залежностей, що характеризують релаксаційні процеси показує, що при $T \rightarrow \infty$, або при $1/T_\infty \rightarrow 0$ залежності мають полюс, тобто сходяться в одній точці на осях $\lg v_i$ і $\lg \tau$. Позначивши полюси при $1/T = 0$ як v_{i0} та B_i , одержимо спрощені вирази для визначення енергії активації i -процесів:

$$U_i = 2,3kT_i \lg \left(\frac{v_{i0}}{v_i} \right) \quad (3)$$

$$U_i = 2,3kT_i \lg \left(\frac{\tau_i}{B_i} \right) \quad (4)$$

Експериментальні дані [4] вказують на кореляцію між процесами механічної та структурної релаксації, тобто йдеться про ідентичність кінетичних одиниць, що відповідають за однакові релаксаційні процеси при структурній та механічній релаксації. Виходячи з цього та змісту часу релаксації, можна вважати, що середня температура релаксаційного переходу T_i відповідає максимуму на залежності:

$$dC_p/dT = f(T)$$

Отже, якщо T_1 і T_2 температурні стани системи, що відповідають рівноважним станам при релаксаційному переході, то можна записати:

$$T_2 - T_1 = 2 \tau_{i0} \omega. \quad (5)$$

де ω – швидкість нагріву системи при дослідженні теплоємності в динамічному режимі. Із співвідношень (4) і (5) одержимо:

$$v_i = \frac{2\omega B_i v_{i0}}{\Delta T},$$

де v_{i0} – еквівалентна динамічним процесам частота, що відповідає швидкості нагріву ω . Використовуючи це співвідношення запишемо залежність (4) у вигляді:

$$U_i = 2,3kT_i \lg \left(\frac{\Delta T}{2\omega B_i} \right)$$

Значення експериментальних та розрахункових параметрів дозволило в подальшому визначити релаксаційні характеристики склування в його складових, які подані в таблицях 1.4 та 1.5, де $B_{\alpha 1}$; B_{α} ; $B_{\alpha 2}$ – відповідно періоди коливань сегментів "м'якої", головної та "жорсткої" складових склування, $U_{\alpha 1}$, U_{α} , $U_{\alpha 2}$ – відповідно енергії активації склування "м'якої", головної та "жорсткої" складових, v_1 , v , v_2 – рівень кооперованості відповідних компонент склування, тобто кількість кінетичних одиниць, які утворюють ближній порядок; $U_{\alpha 1 \text{кооп}}$; $U_{\alpha \text{кооп}}$, $U_{\alpha 1 \text{кооп}}$ – енергії активації склування відповідних кооперативів сегментів.

З аналізу даних таблиці 3 слідує, що розпад близького до гомогенного складу сегментів EC на суттєво різні складові для $EC-Cu2$ при температурі склування "м'якої" компоненти, близької до характеристик вихідної матриці EC , свідчить про те, що взаємодію $EC \leftrightarrow Cu2$ слід вважати слабкою. Це підтверджується, тим що характеристики "жорсткої" компоненти $EC-Cu2$ нижчі ніж для $EC-Fe1$ та $EC-Ni$. Навпаки, виродження трьох компонент склування в одну для $Fe1$ та Ni свідчить про гомогенізацію сегментального складу системи $EC-Fe1$ та $EC-Ni$ за рахунок того, що при даному рівні взаємодії $EC \leftrightarrow Fe1$ та $EC \leftrightarrow Ni$ відповідні наповнювачі своєю взаємодією з матрицею забезпечують зв'язування всіх кінетичних одиниць матриці. При цьому абсолютне значення енергії активації, періоду коливань кінетичних одиниць та рівня кооперованості

Таблиця 3
Термодинамічні та кінетичні характеристики склування композицій на основі епоксидної та епоксиурітанової смол

Найменування композиції	B_{a1}, c	B_{a2}, c	B_a, C	$U_{a1},$ кДж/моль	$U_{a2},$ кДж/моль	$U_a,$ кДж/моль
EC	$5,9 \cdot 10^{-12}$	$5,9 \cdot 10^{-12}$	$5,9 \cdot 10^{-12}$	$96 \cdot 10^3$	$96 \cdot 10^3$	$96 \cdot 10^3$
EC-Cu2	$5,9 \cdot 10^{-12}$	$6,1 \cdot 10^{-12}$	$6,0 \cdot 10^{-12}$	$96 \cdot 10^3$	$98 \cdot 10^3$	$97 \cdot 10^3$
EC-Ni	$6,2 \cdot 10^{-12}$	$6,2 \cdot 10^{-12}$	$6,2 \cdot 10^{-12}$	$102 \cdot 10^3$	$102 \cdot 10^3$	$102 \cdot 10^3$
EC-Fe1	$6,1 \cdot 10^{-12}$	$6,1 \cdot 10^{-12}$	$6,1 \cdot 10^{-12}$	$100 \cdot 10^3$	$101 \cdot 10^3$	$100,5 \cdot 10^3$
ЕУС	$5,8 \cdot 10^{-12}$	$6,1 \cdot 10^{-12}$	$5,9 \cdot 10^{-12}$	$95 \cdot 10^3$	$100 \cdot 10^3$	$97 \cdot 10^3$
ЕУС-Cu2	$5,7 \cdot 10^{-12}$	$5,8 \cdot 10^{-12}$	$5,8 \cdot 10^{-12}$	$94 \cdot 10^3$	$95 \cdot 10^3$	$95 \cdot 10^3$
ЕУС-Ni	$6,2 \cdot 10^{-12}$	$6,3 \cdot 10^{-12}$	$6,3 \cdot 10^{-12}$	$101 \cdot 10^3$	$102 \cdot 10^3$	$102 \cdot 10^3$
ЕУС-Fe1	$6,2 \cdot 10^{-12}$	$6,2 \cdot 10^{-12}$	$6,2 \cdot 10^{-12}$	$99 \cdot 10^3$	$101 \cdot 10^3$	$100 \cdot 10^3$

Таблиця 4
Термодинамічні та кінетичні характеристики процесу склування композицій на основі епоксидної та епоксиурітанової смол

Найменування композиції	ν	ν	ν	U_{a1} кооп. кДж/моль	U_{a2} кооп. кДж/моль	U_a кооп. кДж/моль
EC	8,66	8,71	8,69	$831 \cdot 10^3$	$839 \cdot 10^3$	$835 \cdot 10^3$
EC-Cu2	8,70	8,90	8,80	$835 \cdot 10^3$	$869 \cdot 10^3$	$850 \cdot 10^3$
EC-Ni	9,20	9,20	9,20	$942 \cdot 10^3$	$942 \cdot 10^3$	$942 \cdot 10^3$
EC-Fe1	9,03	9,03	9,03	$902 \cdot 10^3$	$903 \cdot 10^3$	$903 \cdot 10^3$
ЕУС	8,60	9,00	8,80	$95 \cdot 10^3$	$100 \cdot 10^3$	$97 \cdot 10^3$
ЕУС-Cu2	8,50	8,50	8,50	$94 \cdot 10^3$	$95 \cdot 10^3$	$95 \cdot 10^3$
ЕУС-Ni	9,10	9,20	9,20	$101 \cdot 10^3$	$102 \cdot 10^3$	$102 \cdot 10^3$
ЕУС-Fe1	9,00	9,10	9,10	$99 \cdot 10^3$	$101 \cdot 10^3$	$100 \cdot 10^3$

свідчить про те, що ступінь взаємодії матриця – наповнювач зростає в ряду $Cu2-Fe1-Ni$.

Висновки:

Таким чином, аналіз релаксаційних характеристик складових процесу склування епоксидних композицій дозволяє зробити наступні висновки:

- склування вихідної матриці EC близьке до гомогенного, що свідчить про досягнення конверсії, близької до повної;
- розшарування процесу склування системи $EC-Cu2$ свідчить про слабкість взаємодії $EC \leftrightarrow Cu2$ та неможливість поширення впливу цієї взаємодії, при даній концентрації наповнювача, на весь об’єм полімерної матриці. Можливо це

пов'язано з великим розміром частинок міді (Cu_2 має розмір близько 100 мкм), тобто з малою питомою поверхнею наповнювача;

– гомогенність сегментального складу систем $EC-Fe_1$ та $EC-Ni$ свідчить про досягнення оптимальних концентрацій Fe_1 та Ni , при яких взаємодія наповнювача з матрицею перекриває весь об'єм полімеру. Це є наслідком як високого рівня взаємодії EC з поверхнею заліза та нікелю, так і високої питомої поверхні цих наповнювачів.

– зростання активаційних та кооперативних характеристик дозволяє побудувати ряд наповнювачів Cu_2-Fe_1-Ni , в якому зростає активність відповідного наповнювача.

Література:

1. *Малежик П. М., Січкара Т. Г., Шут М. І.* Анізотропія фізико-механічних властивостей епоксидних систем, сформованих в магнітному полі. – Луцьк: «Волинь поліграф», 2014. – 148с.
2. *Бордюк М. А., Колупаєв Б. С., Шевчук Т. М.* Фізика полімерів. Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів. – Рівне: видавець О.Зень, 2014. – 484с.
3. *Янчевський Л. К., Січкара Т. Г., Василенко С. Л., Шморган А. В.* Особливості визначення релаксаційних характеристик процесу склування епоксидних полімерів // К. – Матеріали Другої Всеукраїнської конференції викладачів фізики педагогічних інститутів та університетів, 1996 р.
4. *Барте́нев Г. М., Шут Н. И., Ду́щенко В. П., Сичкарь Т. Г.* Релаксационные переходы в эпоксидных полимерах. // Высокомолекулярные Соединения. – 1986. – Т.28А, №3. – С.627-633.

Сичкарь Т. Г., Василенко С. Л., Тульженкова О. С.

Теплофизические и релаксационные характеристики двухфазных систем на основе металлонаполненных эпоксидных полимеров

АННОТАЦИЯ

На основе исследования удельной теплоёмкости с применением теории релаксационной спектроскопии эпоксидных композиций, наполненных высокодисперсными порошками меди, никеля и железа, сделаны выводы о состоянии взаимодействия между полимерной матрицей и поверхностью наполнителя.

Sichkar T. G., Vasilenko S. V., Tulzhenkova O. S.

Thermophysical and relaxation characteristics of two-phase systems based on metal-filled epoxy polymers

SUMMARY

Using the theory of relaxation spectroscopy, the specific heat of epoxy compositions filled with highly disperse powders of copper, nickel, and iron was investigated. The analysis of the results obtained led to the conclusions on the interaction between the polymer matrix and the filler surface.

УДК 539.2.535.37.541.18.

Mikhailenko V. I., Popovskii A. Yu.

National University "Odessa Maritime Academy"
E-mail: vim22-06-1939m@rambler.ru

Thermodynamic properties of epitropic liquid crystals

In this paper we used developed theoretical model earlier (called "two-component") for numerical calculation of temperature dependencies of equilibrium ELC layer thickness $h_s(T)$, its specific heat $C_p(T)$ and latent molar heat of phase transition ELC-bulk liquid $q(T)$ with further comparison with experiment. This model postulates the existence of both monomers and dimers in the wall-adjacent layer, and the appearance of ELC layer is caused by the orientational interaction between these liquid particles and the solid substrate. The calculations were compared with results of experimental investigation of thin nitrobenzene interlayer symmetrically bounded by quartz substrates.

Introduction. Earlier [1-4] we conditionally classified organic liquids into three classes, according to their degree of mesogeneity:

- 1) thermotropic liquid crystals with high degree of molecular mesogeneity (molecular shape – anisometric sphere-cylinders or flat discs);
- 2) common isotropic liquids; which don't form mesophase under any conditions due to low degree of molecular homogeneity;
- 3) liquids, which don't form mesophase in the bulk, but are able to form orientationally ordered wall adjacent layer under the action of solid substrate surface forces.

This layer is similar to thermotropic liquid crystal and usually called epitropic liquid crystal (ELC).

Results and discussion. In the framework of earlier developed theoretical model we numerically calculated the temperature dependencies of equilibrium ELC layer thickness $h_s(T)$, its specific heat $C_p(T)$ and latent molar heat of phase transition ELC-bulk liquid $q(T)$ with further comparison with experiment.

1. Temperature dependence of elc layer thickness. Numerical calculation was based on the so called **two-componential model** [1-3]. In the framework of this model we assumed the coexistence of monomers (M) and dimers (D) – liquid particles – in the wall-adjacent layer, which are in dynamical equilibrium. The formation of ELC orientational structure is conditioned by interaction between liquid particles and solid substrate.

Developed model takes into account following types of molecular interactions [6–9]: dipole-dipole between M–M; dispersional interactions between pairs "M–M", "M–D" and "D–D"; orientational interaction between M and D with solid substrate.

General physical considerations determine the decreasing of equilibrium thickness with heating because of lowering of interaction forces [6-7].

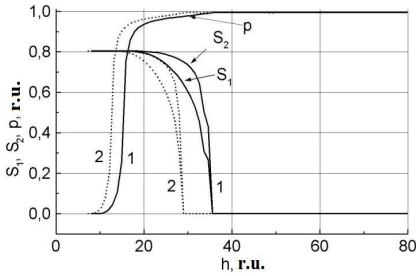


Fig. 1. Thickness dependencies of order parameters $S_{1,2}$ and relative M-concentration for 2 values of $|C_2|$ coefficient – 0.7 (1) and 0.4 (2)

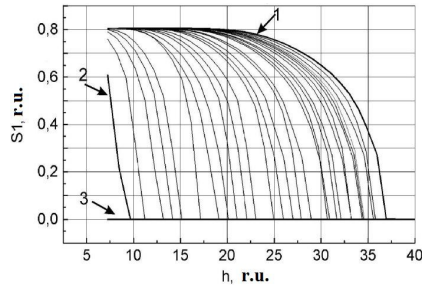


Fig. 2 Series of thickness dependencies $S_1(h)$ near interface ELC – bulk liquid plotted for different values of C_2 parameter ($C_2 \in [-0.8, 0]$)

The self-consistent systems of equations for determination of M and D order parameters $S_{1,2}$ (index 1 – corresponds to M and 2 – to D) as well as relative concentration of monomers p (its value is near to unit in isotropic liquid) was written

$$\left\{ \begin{aligned} S_k &= \frac{1}{I_k^a} \int_{-1}^{+1} P_2(x) \exp \left\{ \left[p A_2^k S_1 + \frac{1-p}{2} A_2^k S_2 + W_k(h, T) B_2^k S_k \right] P_2(x) \right\} dx \\ p &= \frac{P_0}{p_0 + (1-p_0) \cdot I_2 / I_1 \cdot \exp(E_d / kT)} \quad (k=1,2) \end{aligned} \right. \quad (1)$$

here p_0 – is M-concentration in bulk liquid ($p_0 \approx 0$), is the bond energy E_d of dimer.

To obtain the system of equations (1) the effective dispersion interaction potentials between liquid particles ($A_{ij}(x)$) and between liquid particles and solid substrate $C_i(h, x, T)$ were written in the form in Legendre polynomials:

$$\begin{aligned} A_{ij}(x) &= A_0^{ij} + A_2^{ij} S_i P_2(x); \\ B_i(h, x, T) &= [C_0 + C_2 S_i P_2(x) + \dots] W_i(h). \end{aligned} \quad (2)$$

Only anisotropic part of potential (C_2 – coefficient) of orientational interaction between liquid particle and substrate determines the effect of formation of ELC layer. Note that the C_2 value decreases with temperature $C_2 = G_2 / kT$, that in turn causes decreasing of ELC layer thickness.

Fig.1 illustrates thickness dependencies of order parameters $S_{1,2}$ and relative M-concentration. One can see that temperature lowering $|C_2|$ (increasing) leads to increasing of equilibrium ELC thickness (it corresponds to the condition $S_1 = 0$).

Fig.2 illustrates series of thickness dependencies $S_1(h)$ near interface ELC – bulk liquid plotted for different values of C_2 parameter. In case $|C_2| = 0.02$ the ELC

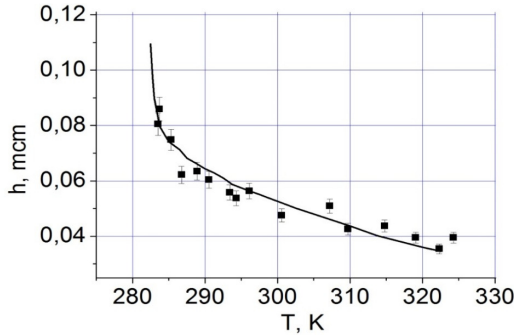


Fig.3 Temperature dependence $h(T)$

layer is practically destroyed (curve 2) and the value $C_2 = 0$ corresponds to the condition of complete melting (curve 3).

This set of curves allowed us to determine the dependence $h(C_2)$ and after recalculation in reverse scale $h(1/C_2)$ to determine the temperature dependence $h(T)$, and further compare it with experimental results for nitrobenzene ELC phase near lyophilic quartz substrate [8]. Fig. 3 illustrates relatively good agreement of experimental results and theoretically calculated dependence.

2. Temperature dependence of elc molar heat capacity. Using DSC method for disperse systems with developed surface (quartz powder – nitrobenzene) the thickness and temperature dependencies of heat capacity in confined systems were measured [8]. Experimental data are presented in fig.5. The lowering of C_p value near the solid surface may be explained because of the existence of orientational nematic-like ordering in wall-adjacent layers. Such ordering is equivalent to the effect of freezing out of some degrees of freedom. The curve jump of $C_p(T)$ dependence is connected with latent heat of the first order phase transition (orientational melting and dimers destruction) in ELC layer. Finally for large distances the C_p value coincides with the bulk one.

After the solution of equations (1) we may write the expression for system free energy $F(S_1, S_2, T)$ in dimensionless form [4]:

$$F_0(S_1, S_2, p) = \frac{F}{NkT} = \frac{p^2}{2} (A_0^{11} + A_2^{11} S_1^2) + \frac{1}{2} \left(\frac{1-p}{2} \right)^2 (A_0^{22} + A_2^{22} S_2^2) + \frac{p(1-p)}{2} (A_0^{12} + A_2^{12} S_1 S_2) - \frac{1+p}{2} + C; \quad C = \text{const.} \quad (3)$$

Finally the free energy of infinitely thin layer disposed at the distance h to the solid surface is determined as:

$$F = mTF_0 \quad (4)$$

here m is dimension factor.

Taking into account the relation between free and internal energy:

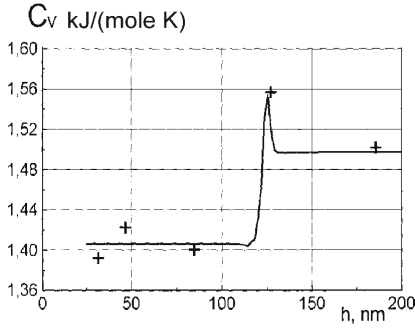


Fig. 4 Dependence $C_v(h)$

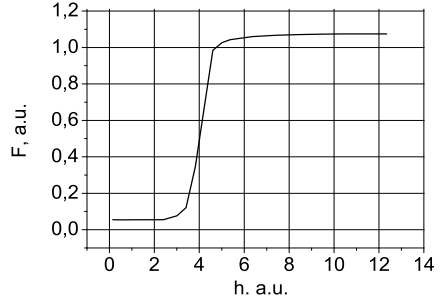


Fig. 5 Dependence $F_0(h)$

$$U = F - T(\partial F / \partial T) \tag{5}$$

we obtained:

$$U = -mT^2 \frac{\partial F}{\partial T} = -mT^2 \frac{\partial}{\partial h} \left(\frac{\partial F_0}{\partial T} \right) \frac{\partial h}{\partial T}. \tag{6}$$

For the whole liquid layer we may rewrite this equation as:

$$\begin{aligned} U &= -mT^2 \int_0^h \frac{\partial}{\partial h} \left(\frac{\partial F_0}{\partial T} \right) \frac{\partial h}{\partial T} dh = \\ &= -mT^2 \frac{\partial h}{\partial T} \cdot F_0(h(T)) = mT^2 \left| \frac{\partial h}{\partial T} \right| \cdot F_0(h(T)) \end{aligned} \tag{7}$$

Then taking into account $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)$ we then obtain:

$$C_v = \alpha F_0(h(T)) + \beta \frac{\partial F_0(h(T))}{\partial h} + \gamma, \tag{8}$$

here α, β, γ – are thickness independent fitting constants. Their values were chosen in order to achieve the best agreement with experimental results. For example, in case of nitrobenzene near quartz substrate, it was found $\alpha=0.01, \beta=2.91, \gamma=1.4$. Fig. 4 illustrates the relatively good agreement of theoretical calculation with experimental results [8].

3. Temperature dependence of latent molar heat of phase transition. The calculated in accordance with (3) dependence $F_0(h(T))$ is illustrated in fig. 5. One can see that for the thickness ranges of ELC phase ($h < 2$ arb.units) and of bulk liquid ($h > 6$ arb.units) its value is almost constant. Contrary the transitional layer is described by monotonous function with the inflexion point in the centre of the layer.

So there exist 2 principally different types of solutions: one of them describes isotropic bulk liquid ($S_1=0, S_2=0, p=1$) and the second one – orientationally or-

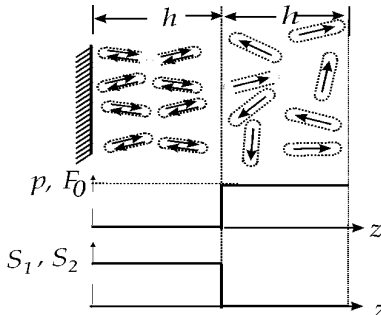


Fig. 6 Structure of studied system is described by step-like Heaviside functions

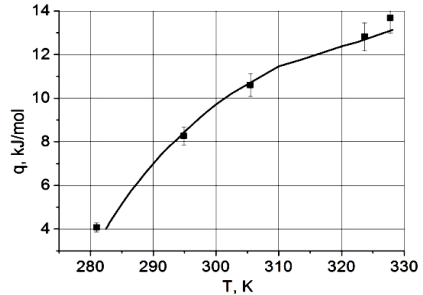


Fig. 7 Dependence $q(T)$ for nitrobenzene near quartz substrate

dered ELC phase ($S_1=0, S_2 \neq 0, p=0$). These states are characterized by following values of dimensionless free energy F_0 :

$$F_0(S_1, S_2, p) = \begin{cases} F_0(0, 0, 1) = \frac{1}{2} A_0^{11} - 1 + C, & \text{in case of bulk liquid} \\ F_0(S_1, S_2, 0) = \frac{1}{8} (A_0^{22} + A_2^{22} S_2^2) - \frac{1}{2} + C, & \text{in case of ELC} \end{cases},$$

here C is some constant. Phase transition takes place if $F_0(S_1, S_2, 0) < F_0(0, 0, 1)$.

Schematically, assuming the absence of transition layer, the structure of studied system is described by step-like Heaviside functions as it is presented in fig. 6. It allows us to use the following expression for internal energy of liquid layer:

$$U = U(S_1, S_2, 0) + U(0, 0, 1) \tag{9}$$

here:

$$\begin{cases} U(S_1, S_2, 0) = mT \int_0^{2h} F_0(S_1, S_2, 0) dz - mT \int_0^{2h} \frac{\partial}{\partial h} (TF_0(S_1, S_2, 0)) \frac{\partial h}{\partial T} dz \\ U(0, 0, 1) = mT \int_0^{2h} F_0(0, 0, 1) dz - mT \int_0^{2h} \frac{\partial}{\partial h} (TF_0(S_1, S_2, 0)) \frac{\partial h}{\partial T} dz \end{cases} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \begin{cases} U(S_1, S_2, 0) = 2mThF_0(S_1, S_2, 0) \\ U(0, 0, 1) = 2mThF_0(0, 0, 1) \end{cases}$$

Kirchhoff equation was used to calculate heat transition value q :

$$\frac{dq}{dT} = C_0 - C_s \tag{10}$$

here C_0 and C_s are molar heat capacities of the bulk isotropic liquid and ELC phase.

It's obvious that:

$$\begin{cases} C_0 = C(0,0,1) = \frac{\partial U(0,0,1)}{\partial T} \\ C_s = C(S_1, S_2, 0) = \frac{\partial U(S_1, S_2, 0)}{\partial T} \end{cases}$$

Consequently Kirchoff equation may be rewritten in form:

$$\frac{dq}{dT} = \frac{\partial U(0,0,1)}{\partial T} - \frac{\partial U(S_1, S_2, 0)}{\partial T}$$

After integration we obtain:

$$q(T) = U(0,0,1) - U(S_1, S_2, 0) + C, \quad (11)$$

here C is integration constant which is determined by the condition $C = q(T_0) = q_0$ (T_0 is crystallization point). Then:

$$q = \Delta F \cdot (T - T_0)h + q_0, \quad (12)$$

here $\Delta F = m[F_0(0,0,1) - F_0(S_1, S_2, 0)]$ is fitting factor.

Fig. 7 illustrates coincidence of experimental results and theoretical calculation of $q(T)$ dependence for nitrobenzene near quartz substrate.

Monotonic increase of this dependence may be explained by the fact that wall adjacent liquid layer is in inhomogeneous van der Waals field and interaction energy of dimers with the substrate increases near solid surface. That is why their destruction and further disordering need more energy.

References:

1. *Kuznetsova et al.* // Journal of Asian Studies. – 2004. – Vol. 71. – P. 596.
2. *Popovskii A. Yu. Et al.* // Advances in Colloid and Interface Science. – 2003. – Vol. 104. – P.285.
3. *Popovskii A. Yu. et al.* // Journal of Molecular Liquids. – 2005. – Vol. 120. – P.127.
4. *Popovskii A. Yu., Mikhailenko V. I.* // Ukrainian Journal of Physics. – 2012. – Vol. 57. – P. 224.
5. *Altoiz B.A. et al.* // Journal of Molecular and Engineering Materials. – 1995. – Vol. 95. – P.113.
6. *Поповский А.Ю. и др.* // Физика аэродисперсных систем. – 2008. – № 45. – С 89.
7. *Altoiz B.A. et al.* Journal of Applied Physics, -2014, -84, -p.58.
8. *Алтоиз Б.А., Поповский А. Ю.* Физика приповерхностных слоев. – Одесса: Астропринт, 1995. – 153 с.

Михайленко В. И., Поповский А. Ю.

Термодинамические свойства эпитропных жидких кристаллов

АННОТАЦИЯ

Проведен расчёт температурной зависимости толщины и теплоты фазового перехода из ЭЖК в изотропную жидкость, а также зависимости молярной теплоёмкости от толщины пристенного слоя на примере тонкой прослойки нитробензола вблизи поверхности кварцевой подложки. Для расчёта использовалась так называемая «двухкомпонентная модель», в которой постулируется существование в пристенном слое как мономеров, так и димеров, а возникновение ЭЖК-слоя обусловлено ориентационным взаимодействием между частицами жидкости между собой и твёрдой подложкой

Михайленко В. І., Поповський О. Ю.

Термодинамічні властивості епітропних рідких кристалів

АННОТАЦІЯ

Проведено розрахунки температурної залежності товщини й теплоти фазового переходу з ЕРК в ізотропну рідину, а також залежності молярної теплоємності від товщини пристінного шару на прикладі тонкого прошарку нітробензолу поблизу поверхні кварцової підкладки. Для розрахунків використовувалася так звана «двокомпонентна модель», у якій постулюється існування в пристінному шарі як мономерів, так і димеров, а виникнення ЕРК-шару обумовлено орієнтаційною взаємодією між частками рідини між собою і твердою підкладкою.

ТЕПЛОМАСООБМІН

УДК 536.46

Орловская С. Г., Калинин В. В., Зуй О. Н., Лисянская М. В.

*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, г. Одесса
e-mail: svetor25@gmail.com*

Высокотемпературный теплообмен в двухфракционной газозвеси углеродных частиц

В работе изучаются характеристики воспламенения, горения и потухания двухфракционной взвеси углеродных частиц в воздухе при различных температурах. Проведено физико-математическое моделирование высокотемпературного теплообмена и кинетики химических превращений двухфракционной газозвеси с диаметрами частиц мелкой фракции 60 мкм, крупной фракции 120 мкм и равными массовыми концентрациями фракций. Показано, что при низких температурах газа раньше воспламеняются частицы крупной фракции. Найдены температуры и времена горения частиц каждой из фракций, параметры их потухания.

Актуальность исследований обусловлена необходимостью создания эффективных методов сжигания углеродных топлив в газодисперсном виде [1, 2]. Топливо, используемое в энергетических устройствах, содержит частицы разного размера. Двухфракционная газозвесь – частный случай топлива полидисперсного состава.

Целью работы является изучение характеристик воспламенения и горения двухфракционной взвеси углеродных частиц в воздухе при различных температурах.

Физико-математическое моделирование высокотемпературного теплообмена газозвеси углеродных частиц включает дифференциальные уравнения теплового и массового балансов для частиц каждой из фракций и соответствующие уравнения для газовой смеси, содержащей окислитель [3, 4]. Изучим высокотемпературный теплообмен и кинетику химического превращения двухфракционной газозвеси углеродных частиц с диаметрами частиц, отличающимися в несколько раз и равными массовыми концентрациями фракций.

Постановка задачи. Рассмотрим нестационарный теплообмен полидисперсной газозвеси углеродных частиц в воздухе, на поверхности которых протекают две параллельные химические реакции: $C + O_2 = CO_2$ (I) и $2C + O_2 = 2CO$ (II).

Уравнение теплового баланса частицы i -той фракции с учетом ее теплообмена с газом и стенками реакционной установки запишем в виде:

$$\frac{c\rho d_i}{6} \frac{\partial T_i}{\partial t} = q_{ch\ i} - q_{\alpha\ i} - q_{wi}, \quad T_i(t=0) = T_{ib}, \quad (1)$$

где c – удельная теплоемкость частицы, Дж/кг К; ρ_i – плотность частицы, кг/м³; d_i – диаметр частицы i -той фракции, м; T_i, T_{ib} – текущая и начальная температуры частицы, К; t – время, с; $q_{ch\ i}$ – суммарная плотность химического тепловыделения на поверхности и в порах частицы, Вт/м²; $q_{\alpha\ i}$ – плотность теплового потока у поверхности частицы, Вт/м²; q_{wi} – плотность теплового потока излучением от частицы к стенкам реакционной установки, Вт/м².

Суммарную плотность химического тепловыделения, за счет протекания химических реакций на внешней и внутренней поверхностях частицы, используя [5, 6], найдем из выражения:

$$q_{ch\ i} = (k_{1i}q_1 + k_{2i}q_2) \rho_g n_{O_2,si} (1 + K_i), \quad K_i = \frac{k_{vi}}{k_{1i} + k_{2i}}, \quad (2)$$

где k_{1i}, k_{2i} – константы скоростей химических реакций (I) и (II), м/с; q_1, q_2 – тепловые эффекты химических реакций (I) и (II), рассчитанные на единицу массы кислорода, Дж/кг O₂; ρ_g – плотность газа, кг/м³; $n_{O_2,si}$ – относительная массовая концентрация кислорода на поверхности углеродистой частицы; K_i – отношение констант внутреннего и поверхностного реагирования, k_{vi} – эффективная константа внутреннего реагирования.

Запишем выражение для концентрации кислорода на поверхности частицы:

$$n_{O_2,si} = \frac{\beta_i}{\beta_i + (k_{1i} + k_{2i} + P_{sfi}) \cdot (1 + K_i)} n_{O_2,sg}, \quad (3)$$

P_{sfi} – скорость перемещения газообразных компонент стефановским течением в кинетической области протекания химических реакций [7].

Теплообмен каждой частицы с газом определяется плотностью теплового потока на поверхности частицы $q_{\alpha\ i}$, включая молекулярно-конвективный механизм переноса тепла $q_{\lambda\ i}$ и переноса тепла стефановским течением q_{sfi} [7]:

$$q_{\alpha\ i} = q_{\lambda\ i} + q_{sfi}, \quad q_{\lambda\ i} = \alpha_i (T_i - T_g), \quad q_{\alpha\ i} = \alpha_i \left[(T_i - T_g) + \frac{u_{sfi}}{2} (T_i + T_g) \right] \quad (4)$$

$$\alpha_i = \frac{Nu \lambda_g}{d_i}, \quad (5)$$

где α_i – коэффициент теплообмена частицы, Вт/(м²К); λ_g – коэффициент теплопроводности газа, Вт/(м·К), T_g – температура газа, К.

Используя законы Стефана - Больцмана и Кирхгофа, запишем выражение для теплового потока излучением с единицы поверхности частицы газозвеси к стенкам реакционной установки:

$$q_{wi} = \varepsilon \sigma (T_i^4 - T_w^4), \quad (6)$$

где ε – коэффициент черноты углерода; T_w – температура стенок реакционной установки, К; $\sigma = 5.67$ Вт/м²К⁴ – постоянная Стефана-Больцмана.

При горении газозвеси уменьшаются со временем диаметр и плотность частиц вследствие протекания химических реакций на их наружной и внутренней поверхности (внутри пор). Дифференциальные уравнения массового баланса для диаметра и плотности частицы углерода i -той фракции запишем в виде:

$$-\frac{1}{2}\rho_i \frac{\partial(d_i)}{\partial t} = W_{s_i}, \quad W_{s_i} = \frac{M_C}{M_{O_2}}(k_{1i} + 2k_{2i})n_{O_2,s_i}\rho_g, \quad d_i(t=0) = d_b, \quad (7)$$

$$-\frac{1}{6}d_i \frac{\partial(\rho_i)}{\partial t} = W_{s_i}K_i, \quad \rho_i(t=0) = \rho_b. \quad (8)$$

где d_b – начальный диаметр частицы, м; ρ_b – начальная плотность частицы, кг/м³.

Важным параметром газозвеси является его массовая концентрация C_m , которая зависит от диаметра частиц и их численной концентрации C_{N_i} :

$$C_m = \sum_{i=1}^n C_{m_i}, \quad C_{m_i} = \frac{1}{6}\pi \cdot d_i^3 \cdot \rho_i \cdot C_{N_i}, \quad C_{N_i} = \frac{N_i}{V_g}, \quad (9)$$

где C_{m_i} – массовая концентрация (кг/м³), а C_{N_i} – численная концентрация (м⁻³) i -той фракции твердой фазы газозвеси; N_i – число частиц в i -й фракции.

Таким образом, в процессе горения массовая концентрация топлива уменьшается, так как уменьшаются диаметр и плотность частиц, а численная концентрация является неизменной до момента полного выгорания.

С учетом внешнего тепло- и массообмена изменение температуры газа и концентрации окислителя с течением времени описывается уравнениями:

$$c_g \rho_g \frac{\partial T_g}{\partial t} = \sum_{i=1}^n S_i C_{N_i} q_{\alpha i} + \alpha_g F_g (T_g - T_{g\infty}), \quad T_g(t=0) = T_{g\infty}, \quad (10)$$

$$\alpha_g = \frac{Nu_g \lambda_g}{d_g}, \quad F_g = \frac{S_g}{V_g},$$

$$-\frac{\partial n_{O_2,g}}{\partial t} = \sum_{i=1}^n C_{N_i} S_i n_{O_2,s_i} (k_{1i} + k_{2i} + k_{v_i}) - F_g \beta_g (n_{O_2,\infty} - n_{O_2,g}), \quad n_{O_2,g}(t=0) = n_{O_2,\infty}, \quad (11)$$

$$\beta_g = \frac{Sh_g D_g}{d_g}, \quad D_g = \frac{\lambda_g}{c_g \rho_g},$$

где S_i – площадь поверхности частицы i -той фракции, м²; c_g – удельная теплоемкость газа, Дж/кг К; $T_{g\infty}$ – температура газовой среды, окружающей газозвесь, К; α_g – коэффициент теплообмена газозвеси с окружающей средой, Вт/м²К; Nu_g – критерий Нуссельта, задающий теплообмен газозвеси с окружающей средой; F_g – удельная поверхность газозвеси, м⁻¹; S_g – поверхность газозвеси, м², β_g – коэффициент массообмена газозвеси с окружающей средой, м/с; $n_{O_2,\infty}$ – относительная массовая концентрация кислорода в среде, окружающей газозвесь.

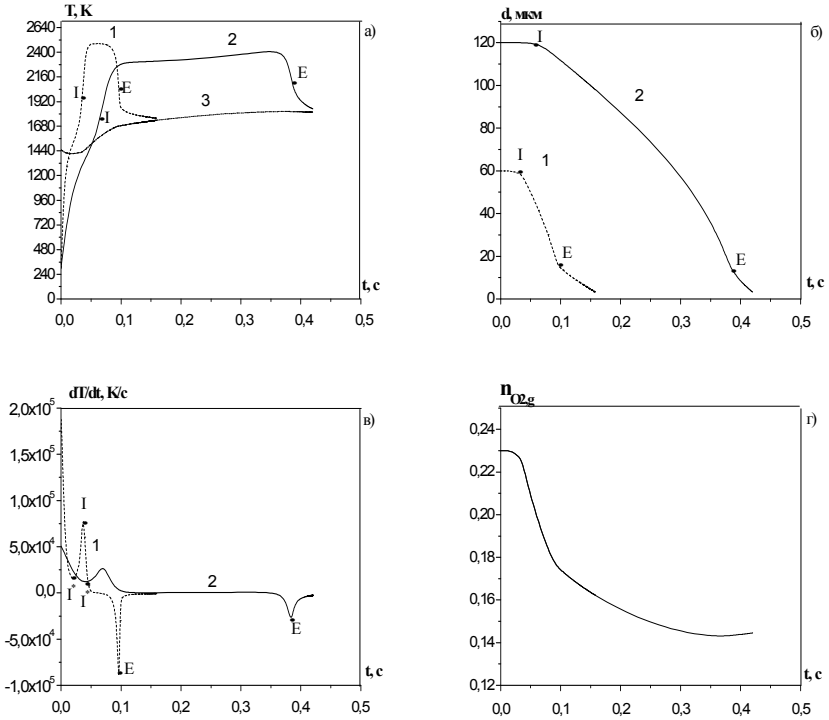


Рис. 1. Зависимости T , T_g , dT/dt от времени для двухфракционной газозвеси при $T_{g\infty} = T_w = 1450$ К. 1 – $d_{b1} = 60$ мкм, 2 – $d_{b2} = 120$ мкм, 3 – температура газа T_g . $C_{mb} = 0.016$ кг/м³.

Таким образом, физико-математическая модель (1) - (11) описывает нестационарный высокотемпературный тепломассообмен и кинетику химического превращения полифракционной газозвеси углеродных частиц. Расчеты представленных уравнений позволяют определить основные характеристики горения газозвеси: период индукции, время и температуру горения, критические параметры воспламенения и потухания.

Анализ результатов. На рис.1 представлены временные зависимости температур частиц каждой из фракций, температуры газа, временных производных температур частиц по времени при горении двухфракционной ($i = 2$) газозвеси при различных температурах газа. Начальная массовая концентрация углеродного топлива в газозвеси составила $C_{mb} = 0.016$ кг/м³, массовые концентрации каждой из фракций равны: $C_{mb1} = C_{mb2} = 0.008$ кг/м³. Газозвесь с указанной массовой концентрацией характеризуется коэффициентом избытка кислорода, рав-

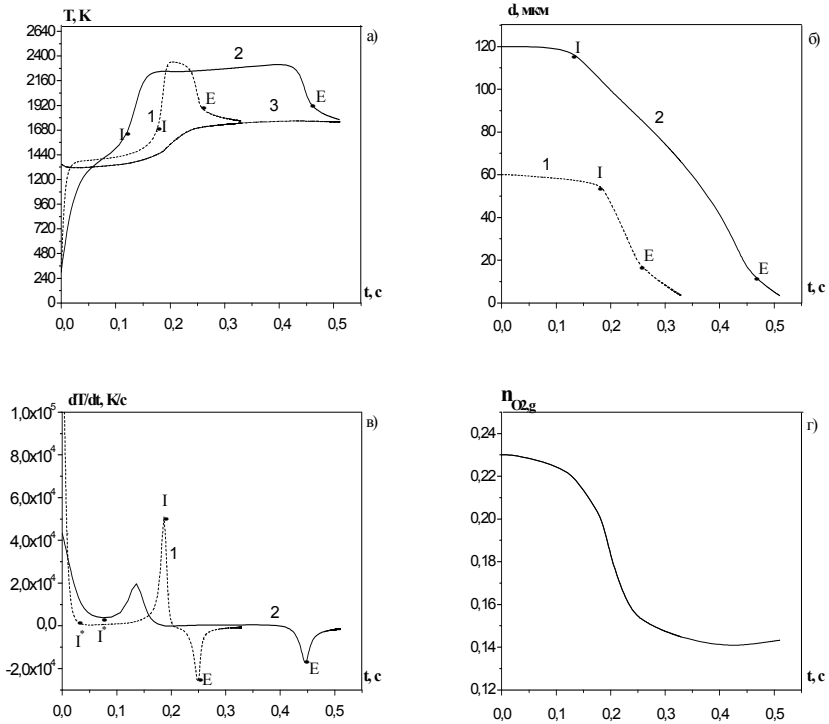


Рис. 2 Зависимости T , T_g , dT/dt от времени для двухфракционной газозвеси при $T_{g\infty} = T_w = 1350$ К. 1 – $d_{b1} = 60$ мкм, 2 – $d_{b2} = 120$ мкм, 3 – температура газа T_g . $C_{mb} = 0.016$ кг/м³.

ным 1.5 [1, 2]. Следовательно, кислорода достаточно для полного сгорания топлива. Экстремумы на зависимостях $dT/dt(t)$ позволяют определить моменты воспламенения (t . I) и потухания (t . E) частиц и найти, соответственно, время задержки воспламенения и время горения.

Анализ температурных кривых показывает, что при высокой температуре газа сначала происходит воспламенение и выгорание мелкой фракции (рис. 1а-г). Частицы крупной фракции воспламеняются незадолго до момента потухания мелких частиц. За время выгорания мелкой фракции концентрация кислорода существенно уменьшается, поэтому возгорание и последующее горение крупной фракции происходит при низких ее значениях

При более низкой температуре газа (рис. 2а-г) раньше воспламеняются крупные частицы (кривые 2). Согласно (5) мелкие частицы имеют больший коэффициент теплоотдачи. Поэтому увеличение времени воспламенения мелкой фракции по сравнению с крупной объясняется ростом теплового потока от частиц малых размеров при понижении температуры газа (формула (4)).

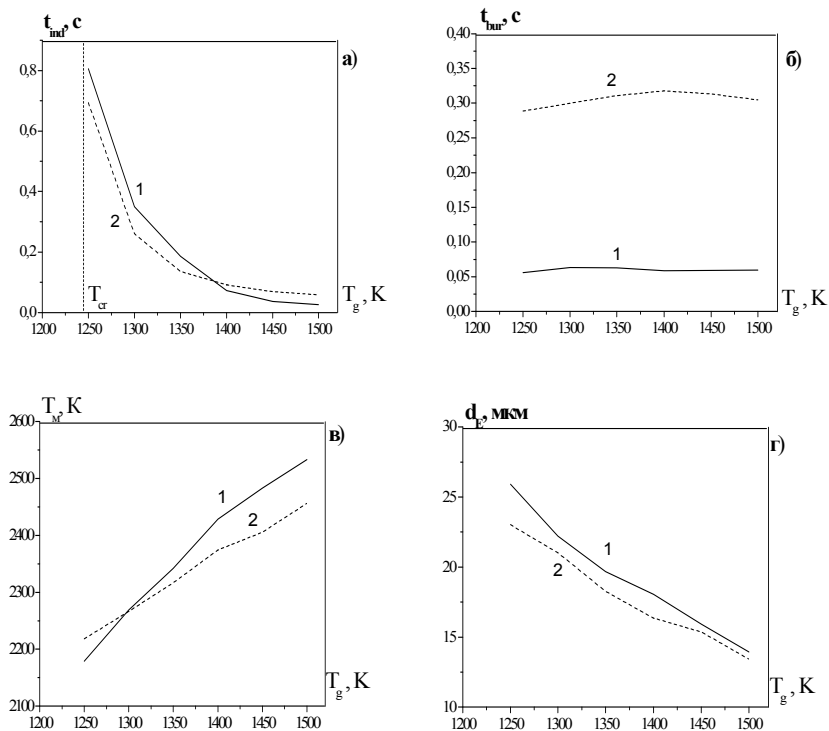


Рис.3. Зависимости времени задержки воспламенения (а), времени горения (б), максимальной температуры горения (в) и диаметра частиц при потухании (г) двухфракционной газозвеси от температуры газа 1 – $d_{b1}=60$ мкм, 2 – $d_{b2}=120$ мкм, $C_{mb}=0.016$ кг/м³.

Как видно из рис.1в и 2в время задержки воспламенения t_{ind} (длительность прогрева от начала прогрева до t_I) состоит из двух частей: времени инертного прогрева частицы до температуры, близкой к температуре газа (до T_I^*) и времени химического разогрева, обусловленного активизацией упомянутых химических реакций (от T_I^* до t_I). При уменьшении температуры окружающего газа для мелких частиц увеличивается время химической стадии (рис.2, в), за которое температура газа в объеме газозвеси достигает более высокого значения, необходимого для воспламенения (рис.2а). Таким образом, в области высоких температур время задержки воспламенения двухфракционной газозвеси определяется временем задержки мелких частиц, а в области низких температур – временем задержки частиц крупной фракции (рис.2а).

При некоторой критической температуре газа T_{cr} (рис. 3а) газозвесь не воспламеняется. Критическая температура воспламенения двухфракционной газозвеси значительно ниже температуры воспламенения одиночных частиц того же диаметра. Причем, критические температуры воспламенения для оди-

ночных крупных и мелких частиц существенно различаются, а в условиях двухфракционной газозвеси практически совпадают.

Проанализируем характеристики горения двухфракционной газозвеси. На рис.3б-г представлены зависимости времени горения и критического диаметра потухания от температуры газа для частиц крупной и мелкой фракций в составе двухфракционной газозвеси. Из рис. 3б видно, что времена горения частиц мелкой и крупной фракций газозвеси слабо зависят от температуры. Время горения крупной фракции практически в 4 раза превышает время горения мелкой фракции при отношении их начальных диаметров равных 2.

Температура горения частиц мелкой фракции в области низких температур газа меньше, чем крупных (рис.3, б) по причине больших теплопотерь к газу и недостатка окислителя на стадии горения. Концентрация окислителя к моменту горения мелких частиц существенно уменьшается в результате реагирования с крупными частицами (рис.1г, рис.2г).

Выводы. Установлено, что при температурах газа выше 1400 К время задержки воспламенения двухфракционной газозвеси определяется временем воспламенения мелкой фракции, ниже этого значения – временем воспламенения крупной фракции. Например, для температуры газа 1500К период индукции мелких частиц (фракция 60 мкм) в 2 раза меньше периода индукции крупных частиц (фракция 120 мкм). При температурах меньше газа меньше 1400К период индукции мелкой фракции больше, чем крупной и при понижении температуры газа эта разница увеличивается. Это связано с увеличением теплопотерь молекулярно-конвективным путем в окружающую газовую среду для мелкой фракции. Найдены температуры воспламенения двухфракционных газозвесей. Критическая температура воспламенения частиц газозвеси значительно ниже, чем для одиночных частиц того же диаметра. Понижение температуры воспламенения газозвеси происходит вследствие разогрева газа за счет тепла химических реакций при окислении совокупности частиц. Причем, для крупных и мелких одиночных частиц углерода критические температуры газа существенно разнятся, а в условиях двухфракционной газозвеси - практически совпадают. Определен интервал температур окружающего газа и стенок реакционной установки, для которого температура горения частиц мелкой фракции меньше, чем частиц крупной фракции газозвеси. Так для температур газа выше 1250 К горение мелкой фракции происходит при более высоких температурах. Получено, что для температуры газа 1500К температура горения мелких частиц более, чем на 200 градусов превышает температуру горения крупных частиц газозвеси. В отличие от одиночных частиц, потухание газозвеси протекает в вырожденном режиме, так как разность температур частиц и газа мала. При этом происходит доокисление частиц газозвеси в кинетическом режиме, что дает возможность оценить время полного их преобразования.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Основы практической теории горения // Под. ред. Померанцева В. В. – Л.: Энергия, 1973. – 263 с.

2. *Бабий В.И., Куваев Ю.Ф.* Горение углеродной пыли и расчет пылеугольного факела. М.: Энергоатомиздат, 1986.– 205 с.
3. *Orlovskaya S. G., Kalinchak V. V., Zuy O. N., Mandel O. V., Kachan S. V.* Heat and mass transfer and critical phenomenas in the gas mixture sof carbon particles //Ukrainian Journal of Physics. – 2011.– Т.56, №12. – С.1305-1311.
4. *Орловська С. Г.* Дослідження закономірностей горіння газозависів вуглецевих частинок // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. –Т. 16, № 1. – С. 210-216.
5. *Калинчак В. В., Зуй О. Н., Орловская С. Г.* Влияние температуры и диаметра пористых углеродных частиц на кинетику химических реакций и тепломассообмен с воздухом.//Теплофизика высоких температур. – 2005. – Т.43, №5. – С.780-788.
6. *Орловская С. Г., Калинчак В. В., Зуй О. Н.* Влияние внутреннего реагирования на характеристики высокотемпературного тепломассообмена газозвесей углеродных частиц// Теплофизика высоких температур. – 2014. – Т.52, №5. – С.746-753.
7. *Калинчак В. В., Орловская С. Г., Калинчак А. И., Дубинский А. В.* Тепломассообмен углеродной частицы с воздухом при учете стефановского течения и теплопотерь излучением.//Теплофизика высоких температур – 1996. – Т.34, № 1. – С.83-91.

**Orlovskaya S. G., Kalinchak V. V., Zuj O. N., Liseanskaia M. V.
Burning of Two-Fraction Coal-Air Suspension**

SUMMARY

Two fraction dust-air mixture is a simplest case of polydisperse suspension. So the purpose of this work is to study the characteristics of ignition and combustion of a two-fraction suspension of carbon particles in air at different temperatures. The main characteristics of fuels combustion are the ignition delay, the burning temperature and time, critical parameters (temperature, the particles diameters and mass concentrations), corresponding to fuel ignition and extinction. The high temperature heat and mass transfer and chemical kinetics are modeled for two-fraction gas suspension (diameter of fine particles 60 μm and that of coarse particles 120 μm).

**Орловська С. Г., Калинчак В. В., Зуй О. М., Лисянська М. В.
Горіння двофракційного газозавису вуглецевих частинок**

АНОТАЦІЯ

В роботі вивчаються характеристики займання, горіння і потухання двофракційної суспензії вуглецевих частинок в повітрі при різних температурах. Проведено фізико - математичне моделювання високотемпературного тепломасообміну та кінетики хімічних перетворень двофракційної газосуспензії з діаметрами частинок дрібної фракції 60 мкм, великої фракції 120 мкм і рівними масовими концентраціями фракцій. Показано, що при низьких температурах газу раніше спалахують частки великої фракції. Знайдено температури і часи горіння частинок кожної з фракцій, параметри їх потухання.

УДК 536.248.2:532.529.5

**Glauberma M.¹, Doroshenko A.², Shestopalov K.², Liudnytskyi K.²,
Zhuk K.², Tsapushel A.²**

¹Odessa I.I. Mechnikov National University, Training, Scientific and Production Centre

²Odessa National Academy of Food Technologies,

E-mail: dor_av@i.ua

Solar desiccant-evaporative cooling systems with ceramic packing (microporous multichannel structures)

In this paper, a method for the determination of the efficiency and limitations of the evaporative cooling process is presented. Ceramic is employed as a packing material in the evaporative equipment. It is shown that the experimental efficiency of the ceramic packing is 10-20% higher as compared to packings made of aluminum foil and multichannel polycarbonate plates because of the absence of common liquid film on the packing surface, and due to the absolute wettability of the ceramic packing. Heat and mass transfer equipment for desiccant-evaporative cooling systems (direct and indirect evaporative coolers, cooling tower) utilizing ceramic structures has been developed.

Nomenclature:

<i>A</i>	Air
<i>W</i>	water
ABR	Absorber
DBR	desorber-regenerator
CTW	cooling tower
CPM	ceramic porous material
CS	cooling space
DECg	direct evaporative cooler
IECg (IEC-Rg)	indirect evaporative cooler
HEX	heat exchanger
HMTE	heat and mass transfer equipment
<i>E</i>	Efficiency
<i>F</i>	Area (m ²)
<i>G</i>	mass flow rate (kg s ⁻¹)
<i>H</i>	enthalpy (kg kJ ⁻¹)
<i>c_w</i>	constant pressure specific heat (kJ kg ⁻¹ K ⁻¹)
<i>L</i>	relative flow rate (-)
<i>P</i>	pressure (bar)
<i>Q</i>	heat flow rate (W m ⁻²)
<i>Q</i>	water sprinkling density (m ³ m ⁻² h ⁻¹)
SCS	Solar cooling systems
SACS	Solar air conditioning systems
SCw	water solar collector
SCg-l (R)	solar collector-regenerator (gas-liquid solar collector)
<i>T, t</i>	temperature (C)
<i>V</i>	velocity (m s ⁻¹)
<i>W</i>	water
<i>X</i>	moisture content (g kg ⁻¹)

Greek letters

α	heat-transfer coefficient	($W m^{-2} K^{-1}$)
Δ	Increment	
β	mass transfer coefficient	($kg m^{-2} s^{-1}$)
Λ	characteristic number	(-)
Φ	relative humidity	(%)

Subscripts

<i>A</i>	Air
<i>Id</i>	ideal
<i>P</i>	Primary
<i>S</i>	Secondary
<i>Wb</i>	wet bulb
<i>Ult</i>	Ultimate
<i>W</i>	water
1	Entrance
2	Exit

Introduction. Evaporative cooling is efficient for dry and hot climate conditions (when the humidity ratio of the ambient air $x_a < 12 \dots 14 \text{ g kg}^{-1}$). The development of the indirect evaporative coolers is of particular interest because the air flow is cooled without contact with water, meaning that the humidity ratio of the handled air is unchanged. The application of a heat-driven absorption cycle, which consists of the preliminary dehumidification of the air followed by its further use for evaporative cooling, is the basis for the development of alternative solar refrigeration and air conditioning systems (RACS).

The wide practical application of desiccant-evaporative cooling methods in modern solar cooling and heating systems requires solutions of the following problems: selection of working fluids (desiccants) that provide high absorption capacity and show minimum adverse effect on structural materials; elaboration of effective heating circuits for desiccant regeneration, which is essential to the development of high quality solar collectors, which can provide the required temperature level for regeneration; the decrease of the energy inputs for transport of the working fluids (flows of air, water, and desiccant). The development of desiccant-evaporative systems can remove climatic limitations for the application of evaporative methods of cooling and significantly enhance energy and ecology characteristics of alternative RACSs.

The number of studies investigating the capabilities of the open-cycle absorption as applied to cooling and air conditioning increases because such systems are easy to design and to use, with high reliability and durability (Doroshenko and Glauberman, 2012; Xie et al., 2012 [4]).

One of the most important considerations for such systems is the process of coupled heat and mass transfer in the packing of the appropriate device: absorber, desorber (for the systems with desiccant regeneration in desorber), direct evaporative cooler (DEC), indirect evaporative cooler (IEC), and cooling tower (CTW). As Zhao et al. (2008 [17]) stated, the packing can vary in structure (structured and random)

and material (metal, plastic, paper, cotton, ceramics, etc.). The problem of film distribution on the packing surface (the problem of maximum wettability) is of great importance because the dry part of the packing is eliminated from the heat and mass exchange process, resulting in a decrease of device efficiency. Nozzles and other devices can be used to ensure uniform distribution of liquid and total wetting of the packing.

To avoid these problems, porous materials (ceramics) were proposed as materials for packing elements for evaporative cooling. Recently, a number of theoretical and experimental investigations have been performed to study the application of porous materials for cooling (Gomez et al., 2005 [7]; He and Hoyano, 2010 [8]; Ibrahim et al. [9], 2003; Martínez et al. [11], 2011; Pires et al. [12], 2011; Riffat and Zhu, [13] 2004).

The main objective of this research is the development of constituent devices, based on ceramic modules, for innovative, high-performance solar-driven desiccant- evaporative systems with direct desiccant regeneration in the solar collector-regenerator. Such systems are intended for commercial application in different domestic and industrial cooling, refrigeration, and air conditioning systems.

1. Experimental study of the heat and mass transfer processes in evaporative coolers. A test rig was built for experimental investigations of the evaporative coolers' operational characteristics. A schematic diagram and photograph of the test rig are shown in Fig 1. The test rig provides the opportunity of studying the working processes in CTW and DEC, as well as in IEC. The ambient air after heat and humidity handling (heating in the air heater 1 and moistening through the bypass line 7 by the air flow leaving the evaporative cooler) through ventilator 2 enters the working chamber 3, where the evaporative cooler module is installed. The variable speed motor of the ventilator allows for regulation of the air flow rate in the device. The temperature of the air is regulated in the channel electric heating coil 1, where it can reach 70 °C. The main part of the test rig, where the evaporative cooler module is located, is made with an inspection window (detachable cap) fabricated from thick-walled transparent plexiglass. Dimensions of the chamber are 460×400×180mm; throughput performance of the full air flow is up to 3500 m³ h⁻¹. Air flow meter 6 and air flow regulators 8 and 9 are installed in the air line.

The water pump 13 with regulated flow rate provides water circulation through the evaporative cooler module. The water flow rate is measured by RS-type flow meter 10. The water through the discharge line enters distribution chamber 4, from which it comes for packing sprinkling. The constructive embodiment of all HMTE is unified (CTW, DEC, IEC). They all are constructed as cross-flow devices in which vertical multichannel plates from ceramic porous material (CPM) are utilized as a main element of the packing. Water chamber 11 consists of five pockets. This provides differential measurement of water flow rate and the latching of its lengthwise surging by air flow. All pipelines are thermally isolated. Temperature and relative humidity of the air are measured before and after the working chamber (mercurial thermometers and RTD sensors - 17 and 18). K-type thermocouples are used for tem-

perature measurement during the cycle, along with a multichannel measuring converter.

The test rig provides the experimental investigations of designed evaporative coolers with the packing built of equidistantly located CPM plates with ribbing, which create multichannel regular packing. Previously, the experimental research of evaporative cooling in lengthways-corrugated elements made of aluminum foil paper and multichannel polymeric structures was fulfilled at the Odessa State Academy of Refrigeration (OSAR) (Doroshenko, 1992 [2]; Doroshenko and Gorin, 2005 [5]). The value of the equivalent diameter of the channels was varied in the range of 15...20 mm; the area of the packing constructive specific surface was varied in the range of 170...200 m² m⁻³. Obtained recommendations along with the results of the studies of Doroshenko (1992) [2] and Doroshenko et al. (2005) [3], were used in the manufacturing of the evaporative cooler modules made of CPM. The working range of air velocity in the channels of the packing was varied in the range of 1.0...7.0 m s⁻¹. The value of the ratio of air and water was $l = G_a / G_w \approx 1.0$ for the evaporative coolers of water, and the water sprinkling density was $q_w = 5...18 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Measurement accuracy of the main data is determined by the accuracy of the devices, and it was calculated for each experiment (for the heat balance the accuracy was about 12%). The following results were obtained experimentally. The increase of water flow rate G_w from “dry” regime to the value of the water sprinkling density $q_w = 10 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ did not result in an appreciable increase of pressure drop as air passes through the “wet” part of the IEC packing (Fig. 2).

It was explained by a practical absence of liquid film on the surface of the packing. The common phenomenon of flooding (evacuation of liquid from the packing of the device by air flow and the decreasing of the device capacity up to zero) for the cross-flow scheme is fully absent up to the value of $v_a < 8\text{-}10 \text{ m s}^{-1}$; phenomenon of lengthways drifting of liquid, resulting in its unfavorable distribution in the volume of the packing and removal from the layer, is also fully absent – which can be explained by absence of liquid film on the surface of the packing as well. The transition to a cross-flow scheme provides the decrease of Δp , and consequently the decrease of rated power inputs compared to counter-flow mode, and also provides the possibility of further increase of the capacity. Besides, when several devices are located in one cooling unit, the cross-flow linear mode is an optimal solution for the arrangement of the devices.

The liquid retardation in the layer of the packing substantively provides high value of the heat and mass transfer surface, and thus it results in acceptable efficiency of the evaporative cooling process. The accumulation of the liquid in the volume of the ceramic packing takes place practically instantly and in such a way that the total surface for heat and mass transfer is formed. A circulating method was used in the study to determine the liquid retardation in the layer of the packing, based on the principle of conservation of the liquid mass in a closed circuit (Doroshenko and Glauberman, 2012 [4]).

The liquid is pumped to the device from the calibrated tank (12-20) and it drains into it. The difference between the levels of the liquid before activation of the de-

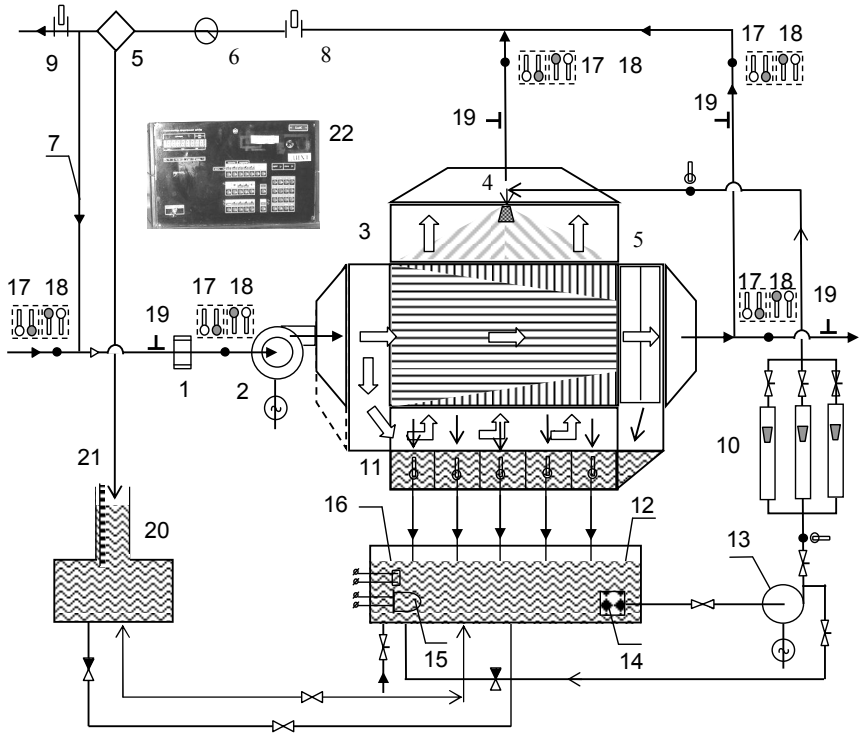


Fig. 1. Schematic diagram and photograph of the test rig to study the cross-flow heat and mass transfer devices for direct and indirect evaporative cooling of water and air. 1 – electric heater; 2 – ventilator; 3 – working chamber; 4 – liquid distributor; 5 – spray separator; 6 – air flow meter; 7 – return line; 8, 9 – air flow regulator; 10 – water flow meters; 11 – sectional meter of liquid flow rate; 12 – water tank; 13 – water pump; 14 – filter; 15 – water heater; 16 – water temperature regulator; 17, 18 – mercury thermometer and RTD sensor; 19 – pressure gauge; 20 – tank for the measurement of liquid retention; 21 – scale bar; 22 – control box.

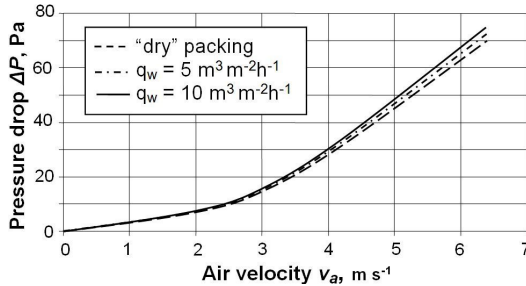


Fig. 2. Pressure drop in the “wet” channels of the ceramic IECg.

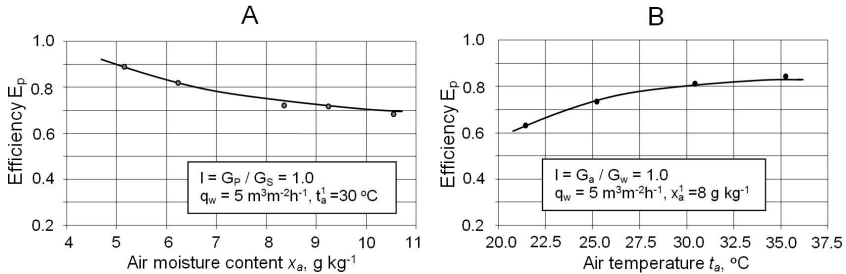


Fig.3. The influence of humidity ratio (A) and air temperature (B) on the efficiency of the IECg for the primary air flow.

vice and when the device is operated is proportional to the retention of the packing layer. During the operation, the level of the liquid was changed due to liquid evacuation and evaporation. Developed methodology allowed these ingredients to be taken into account to determine full liquid retardation.

For IEC during the experiment, the ratio of the primary and secondary air flows was $l_{IEC} = G_p/G_s = 1.0$. Thermal efficiency of the IEC for primary and secondary air flows is determined from:

$$E_p = \frac{t_p^1 - t_p^2}{t_p^1 - t^0}, \quad E_s = \frac{t_s^1 - t_s^2}{t_s^1 - t^0}, \quad (1)$$

here t^0 is the air wet bulb temperature at the entrance of the device similar to *DEC*, but it is 1.5...2.0 °C higher because of thermal conductivity of the dividing wall and inner heat flux from primary to secondary air flow.

On average, the value of E_p is in the range of 0.6...0.9, which is substantially higher than the values of the process efficiency for the film-type packing composed from multichannel polycarbonate plates $E_p = 0.55-0.75$ (Doroshenko and Glauberman, 2012 [4]). This is determined by the value of liquid retardation. According to Fig. 3A, the efficiency of the process E_p decreases as the moisture content of the ambient air increases. The efficiency of the primary air flow process improves when the temperature of the air at the entrance of the device is increased (Fig. 3B). Thermal efficiency of the *IEC* for secondary air flow is 10-15% higher on average as

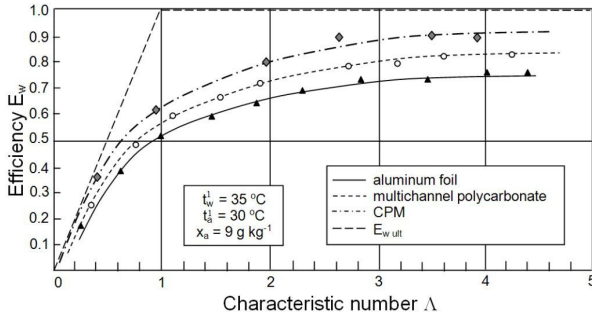


Fig. 4. Efficiency of the water cooling process in CTW.

compared to the efficiency for the primary air flow. Consequently, the working range of the value of l_{EC} can be increased.

The results of water cooling during the evaporative process in CTW are shown in Fig. 4 – the efficiency of the process (the water cooling degree) versus the characteristic number $\Lambda = l / l_{id}$, where $l = G_a / G_w$ (the value of l_{id} corresponds to the ideal design of the water cooler and is determined by t_w^1 and t_{wb}^1).

The value of the flow ratio was $l \approx 1.0$; the density of sprinkling was $q_w = 5 \dots 18 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. It can be seen from Fig. 6 that the efficiency of packing made of CPM is 10–20% higher compared to previously received experimental results for packing constructed of aluminum foil and multichannel polycarbonate plates.

2. Design and development of the evaporative equipment for solar desiccant cooling systems. The main components of the cooling part of solar RACS with direct desiccant regeneration in a solar collector-regenerator are DEC or IEC, CTW, and an absorber. The application of CPM in the equipment of RACS cooling units is discussed in the present study.

The general requirements for heat and mass transfer equipment (HMTE) for solar desiccant systems are as follows: high efficiency of the running processes; low aerodynamic resistance for working fluid transportation (air and liquid flows); the wide range of operating loads for air and liquid, when the operation of the HMTE is reliable; the absence of working surface contaminations, or their destruction under long-term operation.

On the basis of many years experience accumulated in OSAR in development, production, and service of multifarious HMTE, particularly for evaporative cooling (Doroshenko et al., 2005 [3]; Lavrenchenko and Doroshenko, 1988 [10]), the authors have chosen film apparatus as the main universal construction of all HMTE, which provides separate motion of the gas and liquid at low aerodynamic resistance; and transversal-type for flows interaction, as it is the most acceptable when it is necessary to combine several HMTE and heat exchangers into one unit.

Before, the problems of flow stability of the gas-liquid system, liquid drops removal by gas flow and other problems were thoroughly studied in OSAR (Doroshenko and Glaubergerman, 2012 [4]). The main challenge in the practical application of a packing structure is the wettability of the packing element surfaces and the stability of the liquid film movement when the film directly interacts with gas flow. In a study conducted by Gomes et al. (2005), the authors employed porous ceramic structures as the main elements for IEC construction. The application of ceramic blocks with multichannel porous structures of the surface allowed to increase rated gas and liquid capacity, as well as the area of the wetted surface of the packing (Gomes et al., 2005 [7]).

A number of the HMTE developed for cooling units is shown in Figs. 5-7 (DEC of air and water, CTW, and IEC). The packing of the film transverse flow HMTE is made of the units, based on lamellate multichannel structures of CPM, which are filled with water; the air flows are moved between them. The plates are mounted vertically or horizontally, equidistantly from each other.

The device of DEC is shown in Fig. 5. The liquid penetrates into the air flow through the pores of the dividing wall (Fig. 5C.) The outer surface of the plate is wetted by the liquid, and the process of heat and mass exchange is realized in the partly deepened liquid of the wall channel. This allows for the avoidance of partial liquid distribution on the surface of the packing that is typical in traditional film HMTE when part of the unwetted surface is eliminated from the heat and mass transfer process. In the same manner, this excludes liquid drops removal by the air flow. According to the similar scheme, the evaporative cooler of water CTW with outside heat load can be created (Fig. 6).

Schematic diagrams for flow movements and directions of heat and mass transfer in the proposed cooler systems are shown in Figs. 5B, 6B, and 7B. Q_α and Q_β are the heat flows rejected from the liquid surface by convection and evaporation (W); α and β are coefficients of heat and mass transfer, respectively, ($W\ m^{-2}K^{-1}$ and $kg\ m^2\ s^{-1}$).

The schematic diagram of the IEC is shown in Fig. 7. At the entrance of the device, the ambient air flow is divided into primary P and secondary S air flows. Secondary air flow comes in direct contact with liquid, which penetrates through micropores in the ceramic plate (Fig. 7C) to the “wet” channels, where the process of evaporative cooling of the liquid, located in the cavities of the “wet” part of the cooler, takes place; in the “dry” channels, which alternate with “wet” channels, the primary air flow is in motion – it is cooled at a constant humidity ratio. “Dry” channels of the IEC are built of thin-walled metal plates (multichannel plates). Optimal values of the density of the ceramic packing layer (the distance between sheets in cells of packing and between cells in the packing layer, and overall dimension of the packing) for DEC and IEC of all modifications were determined previously, according to theoretical and experimental study of the heat and mass transfer in HMTE of the film type (Doroshenko and Glaubergerman, 2012 [4]). The values of equivalent diameters of the packing channels are 15...20mm. The equivalent diameters values of multichannel plates and interchannel space (channel between cells of packing, where the process of

heat and mass transfer takes place) for *IEC* are equal, but they can differ from against assumed proportions of the contacting flows.

An absorber (air dryer) can be made in one of three variants: with technological cooling tower (CTWt) and outside heat exchanger for the cooling of desiccant entering the absorber; with CTWt and inbuilt heat exchanger in the body structure of the absorber; with inner evaporative cooling of the absorber. The latter solution results in an increase in density of the whole solar system unit, as well as an increase in isothermality of the absorption process of up to 20-25%, and therefore the increase of absorption process efficiency (Doroshenko and Glaubergerman, 2012 [4]). Inner evaporative cooling of the absorber eliminates the additional CTW.

3. The perspectives of solar liquid desiccant cooling systems. Analysis of the results. The ASHRAE Standard (2005) [1] for comfort conditions in the summer period specifies temperature of 25°C with a $10\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ humidity ratio. Comfort zone (CZ) around recommended data is considered in this study according to State Standard 12.1.005-88 and State Standard 30494 for the summer period.

On the basis of obtained results on the efficiency of solar collector-regenerator (SC-R), and considering previously received data about efficiency of the absorber and *IEC* (Doroshenko and Glaubergerman, 2012 [4]), the analysis of the perspectives of solar desiccant-evaporative air conditioning systems is made. The formula for the system is *ABR-IEC*, with desiccant regeneration in *SC-R*. The working fluid used as the desiccant is a water solution of LiBr, which has become the most popular for such systems (Xie et al., 2012 [16]); however, its application is limited by its corrosion activity to metals and other materials and its relatively high cost. The problem was considered for several initial parameters of the ambient air: three variants of absolute humidity of 10, 15, and 20 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (at temperature 35°C), and three variants of temperature of 30, 35, and 40°C (at absolute humidity of 15 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). Solar desiccant-evaporative cooling systems can provide comfort parameters for CZ according to Fig. 8-9. The processes in Fig. 8 and Fig. 8B are as follows: 1-2 – the process of dehumidification in the absorber; 2-4 – the process of primary flow cooling in *IEC*; 2-5 – secondary air flow in *IEC*; 2-3 – the process of evaporative cooling in *DEC*. The heat exchanger (HEX) in Fig. 8C provides the cooling of *ABR* from technological CTW. When the humidity of the ambient air is not very high, the degree of dehumidification in the absorber can be lowered by changing the flow rate and concentration of the desiccant, or by increasing the processed air flow rate. This provides for the maintenance of comfort parameters in the cooling space and offers additional energy economy. Such a solar air conditioning system ensures energy economy up to 30-35% compared to traditional vapor compression systems. If the temperature and humidity of inlet air is higher (climate is hot and humid), the solution of this problem lies in the incorporation of additional heat exchangers.

The choice between evaporative cooling of direct (*DEC*, process 2-3) or indirect (*IEC*, process 2-4) coolers turns to *DEC* because it increases the generation of product air flow, which enters the cooling space after thermal and humid conditioning. Primary air flow cooling in *IEC* has a considerable advantage when the moisture content is constant, and therefore the application of *IEC* is preferable in such cases;

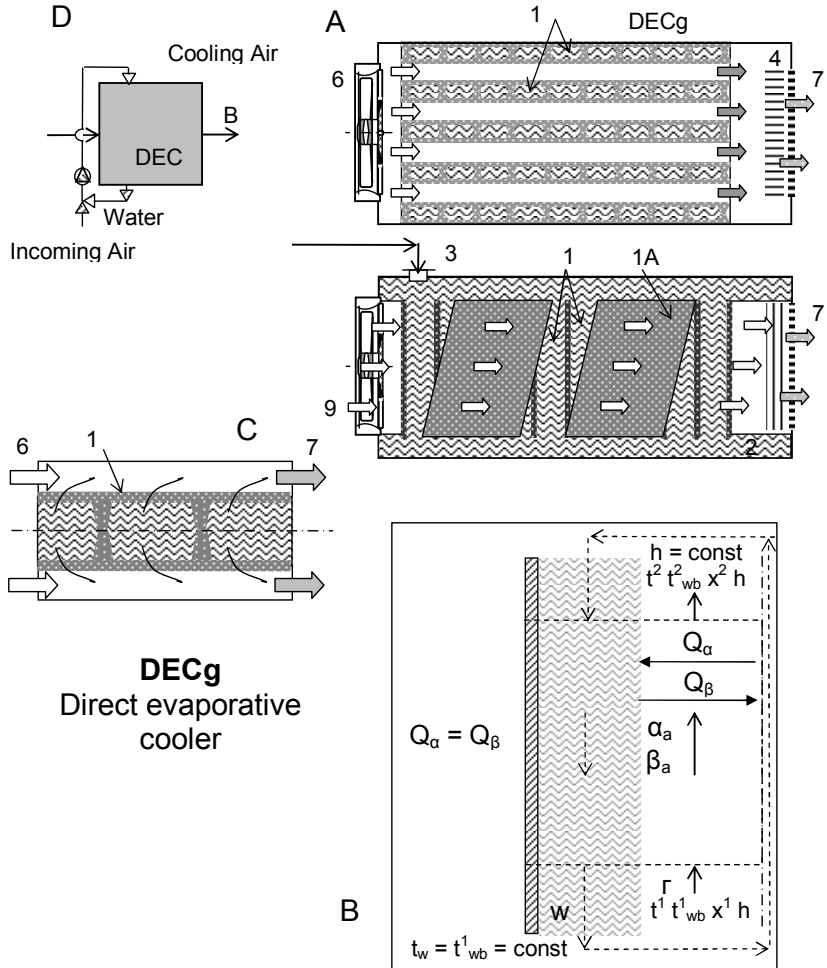


Fig. 5. Direct evaporative cooler of air DECg on the basis of plate ceramic microporous multichannel structures. A – layout of air direct evaporated cooler DECg component, B – processes of coupled heat and mass transfer during evaporative cooling, C – contacting pattern of air and water flows, D – general diagram of DEC

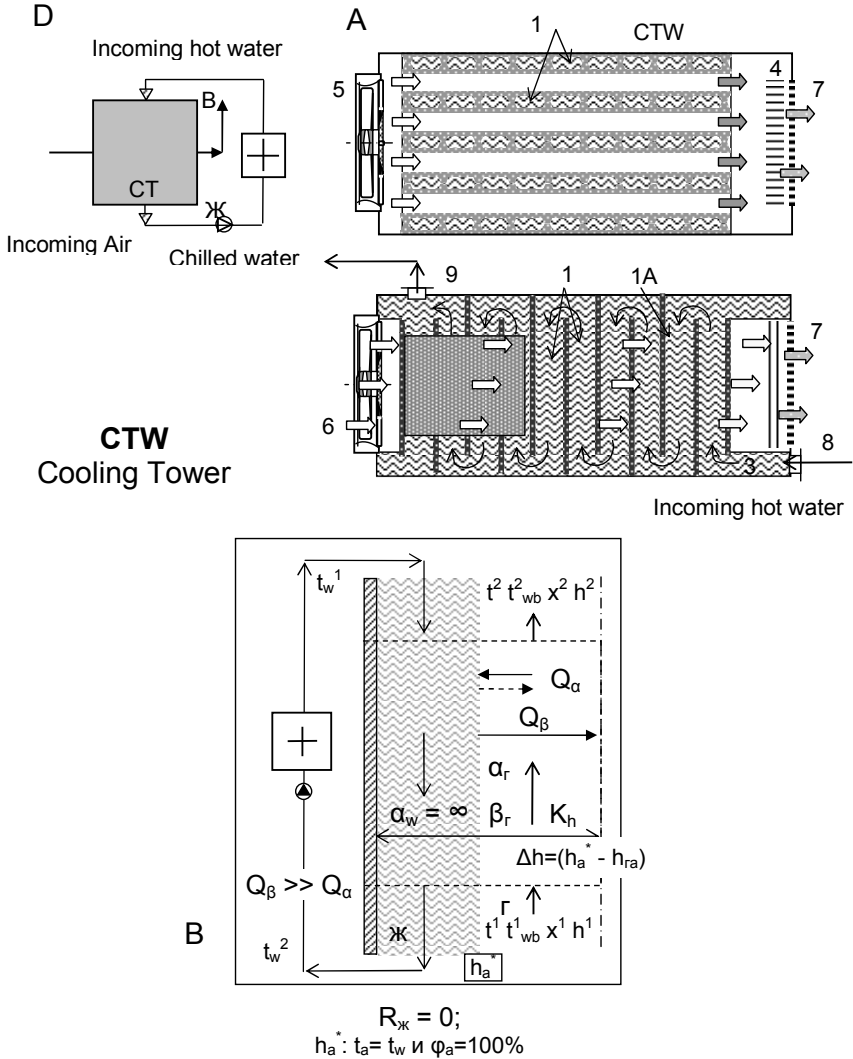


Fig. 6. Direct evaporative cooler of water DECw (Cooling Tower, CTW) on the basis of plate ceramic microporous multichannel structures. Designations are according to Fig. 7. Additional: 7 – exhaust air; 8 – incoming hot water from sunlier; 9 – chilled water

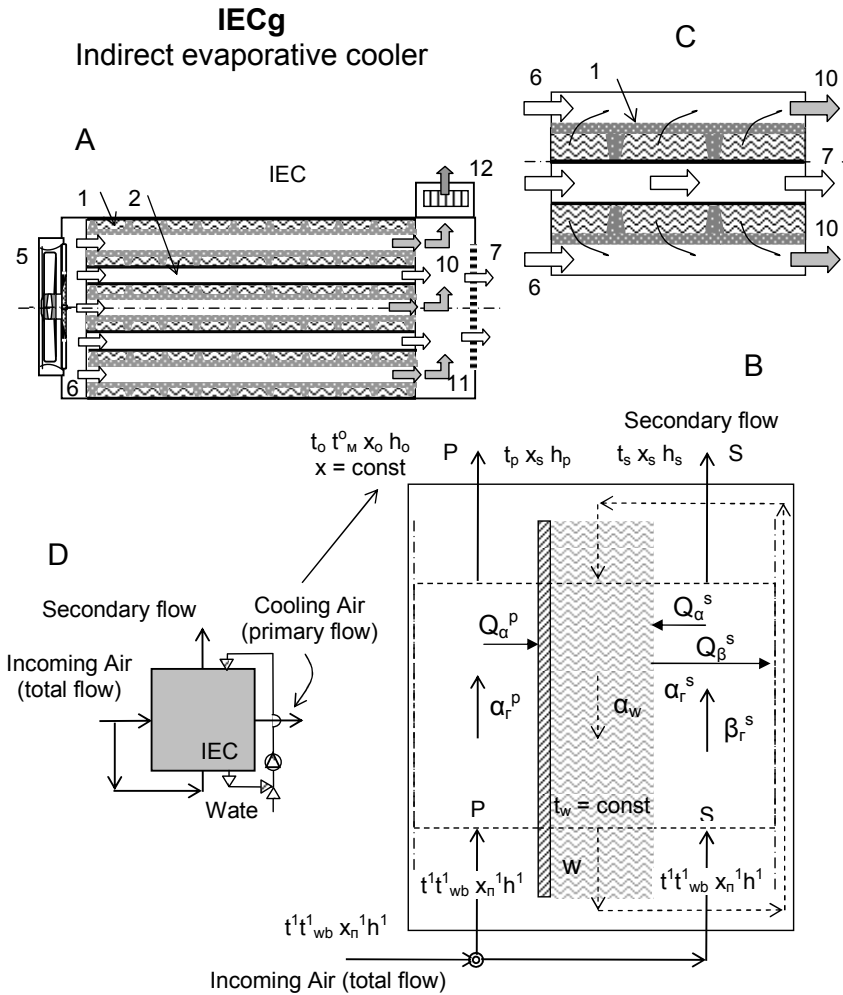


Fig. 7. Indirect evaporative cooler of air IECg on the basis of ceramic microporous multichannel structures.

Designations are according to Figs. 7 and 8. Additional: 1 – “wet” channels; 2 – “dry” channels; 10 – secondary air flow; 11 – separation chamber; 12 – withdrawing chamber for exhaust secondary air flow with moisture separator.

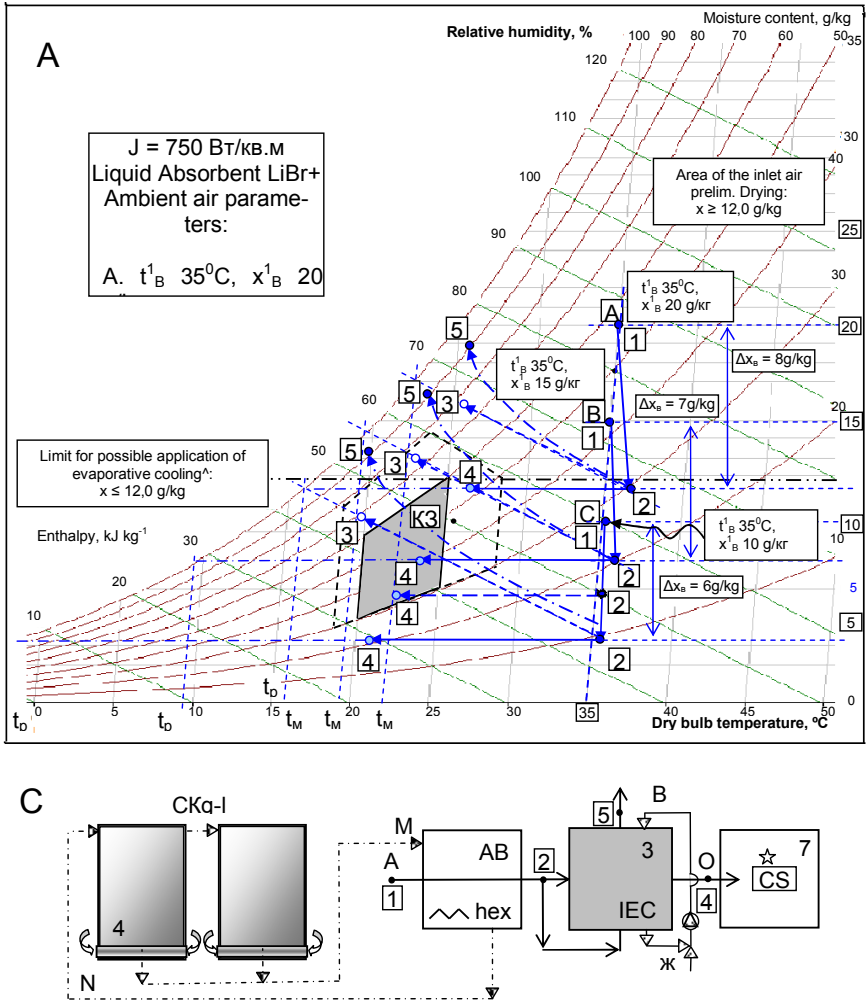


Fig. 8. Perspectives of the solar cooling system intended for air conditioning on the basis of open absorption cycle with direct solar regeneration of the desiccant (A) for the formulae of the system ABR-IECg. Solar cooling and air conditioning systems (Solar-EC)

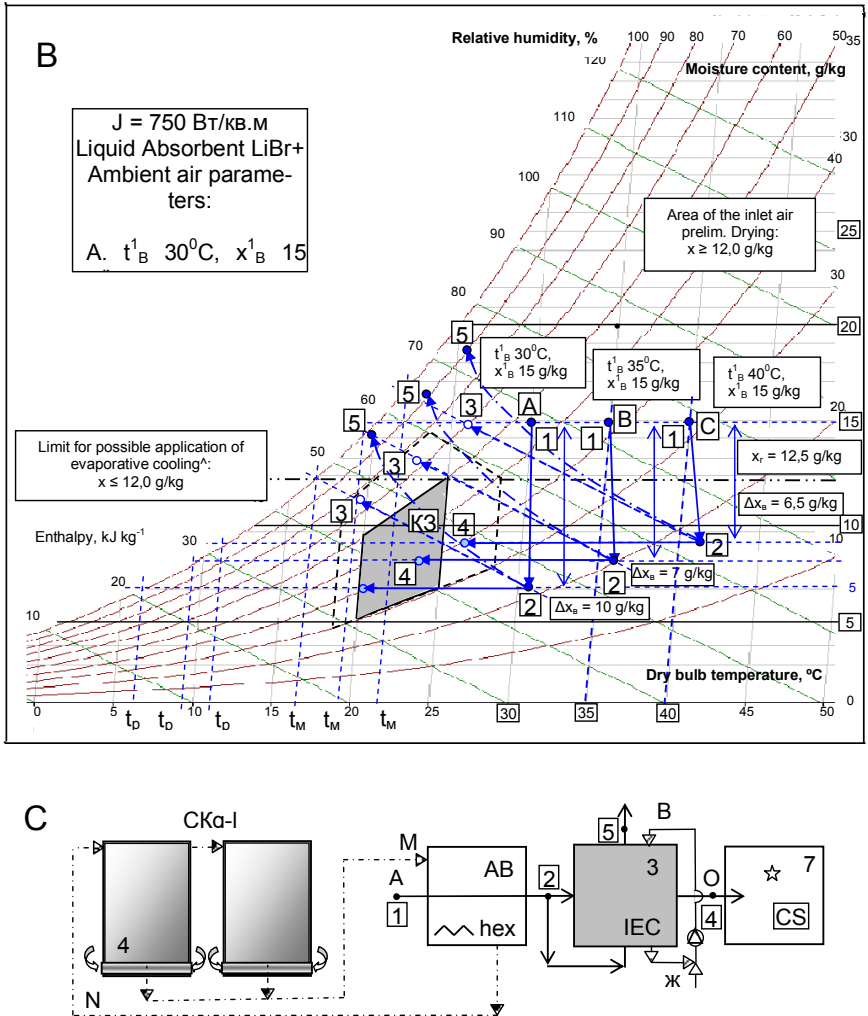


Fig. 9. Perspectives of the solar cooling system intended for air conditioning on the basis of open absorption cycle with direct solar regeneration of the desiccant (B) for the formulae of the system ABR-IECg. Solar cooling and air conditioning systems (Solar-EC)

for example, for deep cooling in solar refrigeration systems. In many cases it is optimal to use the potential of the recirculating air flow that leaves the cooling space.

The secondary air flow is cold (19-26 °C) and humid (90%) while leaving the IEC. It is possible to use it for cooling air after the absorber; this will enhance the overall performance of the system. Simultaneously, this will complicate the system and increase the power consumption for working fluids motion. Such a solution looks promising from the point of view of the recondensation risk and essential drop of the efficiency, and this risk is higher when the level of the cooling is lower (Doroshenko et al., 1998 [6]; Doroshenko et al., 2005 [3]).

Conclusions. The application of ceramics as a material for packing in evaporative coolers is discussed in the present study. Several evaporative cooling devices are designed on the basis of ceramic elements (cooling tower, direct and indirect evaporative coolers). It is shown experimentally that the efficiency of such equipment is 10-20% higher due to the complete wettability of the ceramic packing. Designed coolers can be easily incorporated into solar liquid desiccant systems intended for air conditioning.

On the basis of theoretical and experimental results, preliminary analysis of the perspectives of alternative solar liquid desiccant systems showed the potential for the use of such systems in refrigeration and air conditioning applications (irrespective of climatic conditions). Compared to traditional vapor compression systems, these new solutions facilitate the reducing power consumption by up to 30-35%, and significantly lessen negative impact on the environment.

REFERENCES:

1. *ASHRAE Handbook of Fundamentals*. /monograph/. American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc., – Atlanta, GA, 2005
2. *Doroshenko A.V.* Compact heat and mass transfer equipment for refrigeration (theory, modeling, engineering). /monograph/. Odessa Institute of Low-Temperature Technology and Energy: Ukraine, Doctoral thesis. 1992. – 385pp
3. *Doroshenko A.V., Filiptzov S., Gorin A.* Evaporative coolers of direct and combined types. // *Refrigeration Engineering Technology*. – 2005. – 7, N 10. – pp. 80-85.
4. *Doroshenko A.V., Glauberman M.A.* Alternative Energy. Refrigerating and Heating Systems. /monograph/. Odessa: I.I. Mechnikov National University Press, 2012. – 450 pp
5. *Doroshenko A.V., Gorin A.* Solar air conditioning systems, // *Refrigeration Engineering Technology*. – 2005. – 1, N 10. – pp. 67-72.
6. *Doroshenko A., Karev V., Kirillov V., Kontsov M.* Heat and mass transfer in regenerative indirect evaporative cooling // *Proc. Intern. Conference IIR/IIF of Advances in the Refrigeration Systems, Food Technologies and Cold Chain: – Sofia'98*, Sofia, Bulgaria, 1998

7. *Gomes E.V., Martinez F.J., Diez, F.V., Leyva, M.J., Martin, R.H.* Description and experimental results of a semi-indirect ceramic evaporative cooler // *Int. Journal of Refrigeration* – 2005. – 28, P. 654-662.
8. *He J., Hoyano A.* Experimental study of cooling effects of a passive evaporative cooling wall constructed of porous ceramics with high water soaking-up ability // *Building and Environment*. – 2010. – 45. – P. 461–472.
9. *Ibrahim E., Shao L., Riffat S.B.* Performance of porous ceramic evaporators for building cooling application // *Energy and Buildings*. – 2003. – 35. – P. 941–949.
10. *Lavrenchenko G.K., Doroshenko A.V.* Development of indirect evaporative coolers for air conditioning // *Refrigeration Engineering Technology*. – 1988. – № 10. – P. 33-38.
11. *Martínez F.J., Gómez E.V., García C.M., Requena J.F., Gracia L.M., Navarro S.H, Guimaraes A.C., Gil J.M.* Life cycle assessment of a semi-indirect ceramic evaporative cooler vs a heat pump in two climate areas of Spain // *Applied Energy*. – 2011. – 88. pp. 914-921.
12. *Pires L., Silva P.D., Gomes J.P.* Performance of textile and building materials for a particular evaporative cooling purpose // *Experimental Thermal and Fluid Science*. – 2011. – 35. – P. 670–675.
13. *Riffat S.B., Zhu J.* Mathematical model of indirect evaporative cooler using porous ceramic and heat pipe // *Applied Thermal Engineering*. 2004. – 24. – P.457–470.
14. State Standard 30494. Residential and public buildings. Microclimate parameters for indoor enclosures. – 1999.
15. State Standard 12.1.005-88. Occupational safety standards system. General sanitary requirements for working zone air. – 1989.
16. *Xie G., Wu Q., Fa X., Zhang L., Bans P.* A novel lithium bromide absorption chiller with enhanced absorption pressure // *Applied Thermal Engineering*. – 2012. – 38 – P. 1-6.
17. *Zhao X., Liu S., Riffat S.B.* Comparative study of heat and mass exchanging materials for indirect evaporative cooling systems // *Building and Environment*. 2008. – № 43. – P. 1902–1911.

**Глауберман М., Дорошенко А., Шестопалов К., Людницкий К.,
Жук К., Цапушель А.**

**Солнечные осушительно-испарительные холодильные системы с
тепломасообменной аппаратурой на основе керамической насадки
(микропористые многоканальные структуры)**

АННОТАЦИЯ

В статье предложен метод определения эффективности процессов совместного теплообмена применительно к аппаратам прямого и непрямого испарительного охлаждения сред (газов и жидкостей) с конкретизацией пределов испарительного охлаждения. В качестве насадочных поверхностей теплообменных аппаратов используются многоканальные структуры из керамических элементов, что существенно увеличивает поверхность контакта между взаимодействующими потоками газа и жидкости, повышает устойчивость систем и снижает потери жидкости в связи с каплеуносом. Разработаны, на основе нового поколения испарительных охладителей, солнечные теплоиспользующие абсорбционные системы охлаждения и кондиционирования воздуха и выполнен, на основе полученных экспериментальных данных по эффективности процессов в аппаратах осушительного и охладительного контуров солнечных систем, сравнительный анализ возможностей таких систем с учетом климатических условий и режимных параметров.

**Глауберман М., Дорошенко А., Шестопалов К., Людницкий К.,
Жук К., Цапушель А.**

**СОНЯЧНІ ОСУШУВАЛЬНО-ВИПАРНІ ХОЛОДИЛЬНІ СИСТЕМИ З
ТЕПЛОМАСООБМІННОЮ АПАРАТУРОЮ НА ОСНОВІ КЕРАМІЧНОЇ НАСАДКИ
(МІКРОПОРІСТІ БАГАТОКАНАЛЬНІ СТРУКТУРИ)**

АННОТАЦІЯ

В статті запропонований метод визначення ефективності процесів спільного тепло-масообміну стосовно апаратів прямого і непрямого випарного охолодження середовищ (газів і рідин) з конкретизацією меж випарного охолодження. Як поверхні тепломасообмінних апаратів використовуються багатоканальні структури з керамічних елементів, що істотно збільшує поверхню контакту між взаємодіючими потоками газу і рідини, підвищує стійкість систем і знижує втрати рідини у зв'язку з краплеуносом. Розроблені, на основі нового покоління випарних охолоджувачів, сонячні абсорбційні системи охолодження і кондиціонування повітря і виконаний, на основі отриманих експериментальних даних по ефективності процесів в апаратах осушувального і охолоджувального контурів сонячних систем, порівняльний аналіз можливостей таких систем з урахуванням кліматичних умов і режимних параметрів.

ФІЗИКА ГОРІННЯ

УДК 536.46

**Буланин Ф. К., Сидоров А. Е., Полетаев Н. И., Киро С. А.,
Шевчук В. Г., Нимич. А. В.**

*ОНУ имени И.И. Мечникова, Институт горения и нетрадиционных технологий
E-mail: bulanin.ph@gmail.com*

Горение одиночных частиц диборида титана

Экспериментально методом треков изучено горение частиц диборида титана в высокотемпературном газовом потоке плоско-пламенной кислород-пропановой горелки (24%O₂ + 43%H₂O + 33%CO₂). Выявлен двухстадийный характер горения: первая длительная стадия обусловлена выгоранием бора, а вторая титана. Данные сопоставлены с представленными в литературе данными по горению бора и титана в кислород-содержащей среде

Введение. Диборид титана TiB_2 , наряду с боридами, карбидами и гидридами других металлов, относится к классу гибридных систем, содержащих в своем составе различные горючие компоненты. При исследовании процессов воспламенения и горения необходимо исходить из предположения, что кинетическая схема их реагирования с окислителем может включать целый ряд стадий (протекающих как параллельно, так и последовательно), как это имеет место для газофазных гибридных систем [1]. Знание ведущих стадий крайне важно для математического моделирования соответствующих процессов горения таких соединений. Кроме того, эти исследования имеют и самостоятельный интерес, поскольку бориды по сравнению с механической смесью компонентов обладают повышенной теплотворной способностью, что позволяет рассматривать их как энергоемкие соединения, перспективные в качестве добавок к твердым ракетным топливам [2, 3, 4]. Поскольку подобные исследования не проводились, в данной работе экспериментально исследуются закономерности горения одиночных частиц TiB_2 .

Материалы и методики исследования. Опыты проводились при атмосферном давлении в высокотемпературном газовом потоке, создаваемом при помощи плоско-пламенной пропан-кислородной горелки. Попытки воспламенить частицы TiB_2 на трековой установке [5] при температуре потока воздуха $T_n \sim 1400$ К не увенчались успехом. По-видимому, уровень температур воспламенения частиц TiB_2 превышает 1400 К.

Для изучения кинетики предпламенного окисления порошкообразных материалов в настоящей работе используется экспериментальная установка, схема которой приведена на рис. 1.

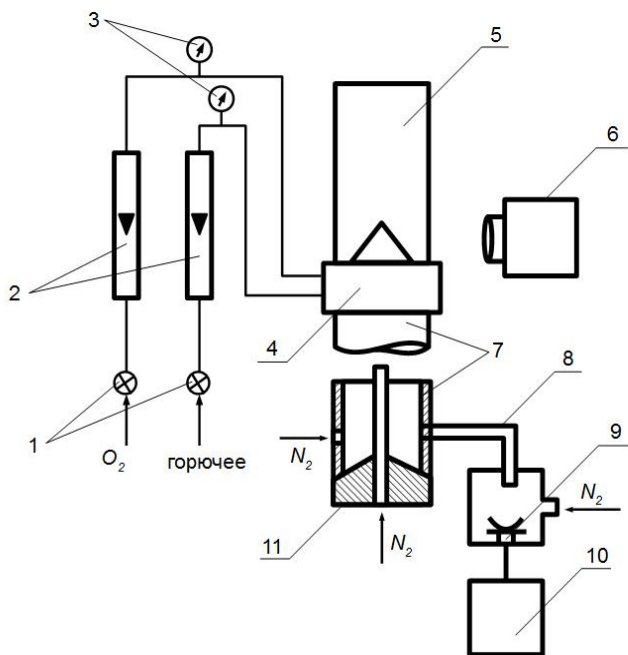


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 – регулировочные краны, 2 – ротаметры, 3 – манометры, 4 – горелка, 5 – стеклянная труба, 6 – фоторегистратор, 7 – смеситель горелки, 8 – трубка подачи частиц, 9 – вибратор, 10 – звуковой генератор, 11 – эжектор

Основным элементом установки является горелка с раздельной подачей окислителя и горючего. Расходы газов, поступающих в горелку, регулируются игольчатыми кранами и измеряются с помощью ротаметров. Во избежание подсоса воздуха из окружающей среды факел защищается трубой из термостойкого стекла. Необходимое количество кислорода в окисляющем газе достигается при подаче его в количествах, превышающих стехиометрическое отношение кислорода и горючего. Избыточное давление на входе горелки измеряется образцовыми манометрами. Конструкция горелки предусматривает возможность разбавления пламени инертным газом.

Для подачи частиц соосно пламени горелки используется комбинированный питатель, состоящий из вибратора и эжектора. Частицы порошка при вибрации мембраны образуют облако, из которого через трубку и осевой канал в корпусе смесителя горелки эжектируются в пламя горелки. Количество подаваемых частиц регулируется частотой и амплитудой колебаний мембраны, расходом азота через эжектор и высотой нижнего среза трубки над мембраной. Расход азота не превышает $5 \text{ см}^3/\text{с}$.

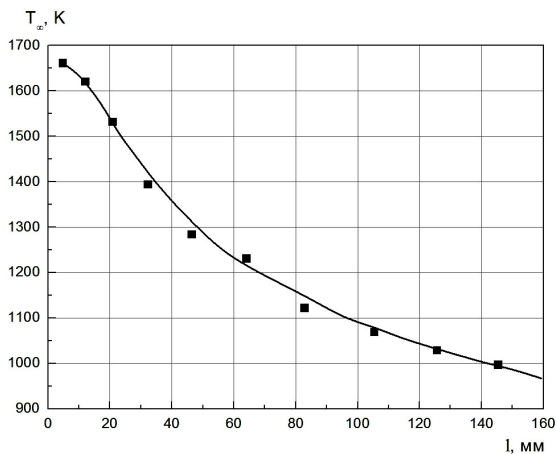


Рис. 2. Температурний профіль газового потоку

Временные характеристики процессов воспламенения и горения частиц определяются по фотографиям треков – установка может быть оборудована высокоскоростным фоторегистратором или фотоаппаратом с диском-обтюратором. Время задержки воспламенения определяется по расстоянию от места ввода частицы в пламя (среза горелки) до точки, в которой появляется интенсивное свечение частицы, а время горения – по длине трека на фотопленке и скорости ее протягивания или по количеству меток на треке.

Изучение процесса горения частиц проводилось в среде 24% O_2 + 43% H_2O + 33% CO_2 . Состав продуктов сгорания газов, подаваемых в горелку, определялся по данным термодинамического расчета. Скорость газового потока определялась методом кинорегистрации треков инертных частиц. В соответствии с рекомендациями [6] использовались частицы окиси цинка диаметром $d \leq 30$ мкм, которые полностью увлекались потоком. Для выбранного состава газовой среды эта скорость составляла $V_{nom} = (260 \pm 17)$ см/с. Измерение температуры газового потока в высокотемпературной зоне вблизи среза горелки осуществлялось при помощи яркостного оптического пирометра ЭОП-66 и платинового шарика диаметром 0.81 мм. При пересчете яркостной температуры на действительную использовалось значение коэффициента излучательной способности $\epsilon_{\lambda=0,65 \text{ мкм}} = 0.35$ [7]. Распределение температуры газа в более холодной части реакционной трубы определялось с помощью дифференциальной хромель-алюмелевой термопары (диаметр спая ~ 350 мкм). Погрешность измерения температуры не превышала 20° . В точках, где менялся метод измерения температуры, различие в результатах не превышало 40° . Результаты измерения профиля температуры приведены на рис. 2.

В работе использовались порошки полиборида титана двух модификаций, отличающихся технологией получения: а) TiB_2-1 со средним размером частиц $d_{20}=66$ мкм и $d_{20}=82$ мкм; б) TiB_2-2 со средним размером частиц $d_{20}=74$ мкм и

$d_{20}=101$ мкм. Порошок TiB_2-1 получен методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из MgB_{12} и Ti , а TiB_2-2 из B и Ti . Порошки получались путем размера исходных образцов и последующего ситового отсева. Частицы имели неправильную форму с развитой поверхностью. Выбор в качестве объекта исследования именно таких фракций был продиктован рядом соображений. Во-первых, используемый для регистрации треков киноаппарат имел разрешающую способность 70 линий/мм, что в пересчете на соответствующий размер частиц составляет $d \sim 15$ мкм. Следовательно, для мелкодисперсных фракций следует ожидать большой погрешности в определении времени горения. Кроме того, для мелкодисперсных фракций не исключена вероятность агломерации частиц при прохождении их через систему подачи. Во-вторых, расход несущего газа (азота) составляет (20 ± 1) см³/с. При этом для крупнодисперсных фракций с $d_{20} \geq 150$ мкм не обеспечивается полное увлечение частиц потоком несущего газа. В этом случае неизбежны ошибки в определении времени горения за счет модификации функции распределения частиц по размерам в ходе самого опыта. Увеличение расхода азота нецелесообразно, поскольку это приводит к «захолаживанию» окислительной среды, при этом часть частиц могла не воспламениться. Процесс горения частиц TiB_2 фиксировался с помощью фотооптического регистратора ФОР-2 с поперечной, относительно трека, протяжкой 35-миллиметровой киноплёнки. Скорость протяжки плёнки ($V_{\text{прот}}=150-250$ см/с) подбиралась таким образом, чтобы обеспечить достаточное временное разрешение треков. В качестве счетчика времени использовалась двухполупериодная неоновая лампочка на частоте 50 Гц.

Анализ кинограмм треков показал, что они состоят из двух зон, существенно различающихся как длительностью, так и интенсивностью свечения. Разделены эти зоны «темным» промежутком, т.е. промежутком, когда интенсивность свечения частицы резко уменьшается. Вторая стадия характеризуется практически мгновенным увеличением интенсивности свечения и небольшой длительностью. При обработке кинограмм за время первой стадии горения принимали промежуток времени от появления видимого свечения, до вторичного увеличения яркости трека, а за время горения частицы – сумму первой и второй стадии процесса ($\tau_r = \tau_I + \tau_{II}$). Типичные треки горения полиборида титана в продуктах сгорания пропан-кислородного пламени представлены на рис.3.

Как показали результаты обработки треков (для каждого порошка число обработанных треков составляло 400-450), по отношению к полному времени горения продолжительность второй стадии горения составляет в среднем 11.5% для фракции TiB_2-1 с $d_{20}=66$ мкм, 13.5% TiB_2-1 с $d_{20}=82$ мкм, 14.4% для TiB_2-2 с $d_{20}=74$ мкм и 15% для TiB_2-2 с $d_{20}=101$ мкм. Разброс величины $\tau_{II}/\tau_r=5-30\%$.

Большинство треков имело четко очерченные границы, что позволяет высказать предположение о поверхностном характере горения. Однако в ряде случаев, когда процесс начинался на небольших расстояниях от среза горелки ($l < 10$ см), т.е. в высокотемпературной зоне реакционной трубы, треки на начальном участке имели веретенообразную форму с отчетливо просматриваемым ядром. После выхода частицы из высокотемпературной зоны ореол вокруг трека исчезал. На кинограммах это соответствовало общему ослаблению трека,

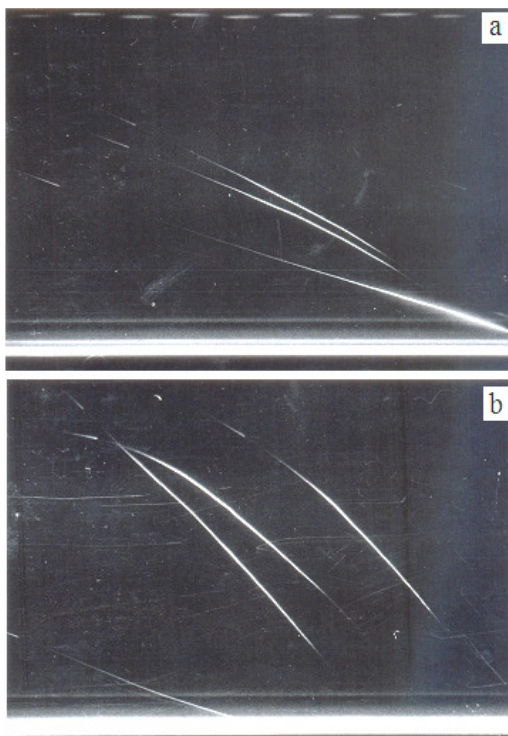


Рис. 3. Типичные треки горения частиц диборида титана

причем величина промежутка между зонами наиболее яркого свечения частицы при таких условиях заметно возрастала, иногда до 50% от времени первой стадии горения (рис.3а, нижний трек).

Отмеченные выше качественные особенности развития процесса горения одиночных частиц полиборида титана в продуктах сгорания пропан-кислородного факела являются общими для порошков обеих модификаций. Однако, как показал анализ кинограмм, между ними есть и существенное различие – при горении TiB_2-2 в ряде случаев наблюдалась фрагментация (дробление) частиц, причем с ростом их начального размера число расщепившихся при горении частиц возрастает. Так, для фракции TiB_2-2 $d_{20}=74$ мкм по отношению к общему числу рассмотренных треков для треков, где имело место дробление горящих частиц составило 21%, а для фракции, TiB_2-2 с $d_{20}=101$ мкм аналогичная величина возросла до 31.3%. В результате дробления происходило как практически полное (рис. 4а,б), так и частичное (рис.4с) разрушение частицы. В ряде случаев при полном разрушении частицы характер горения осколков ничем не отличается от описанного выше характера горения соединения TiB_2-2 (рис. 4а). При обработке кинограмм на времена горения подобные треки не учитывались.

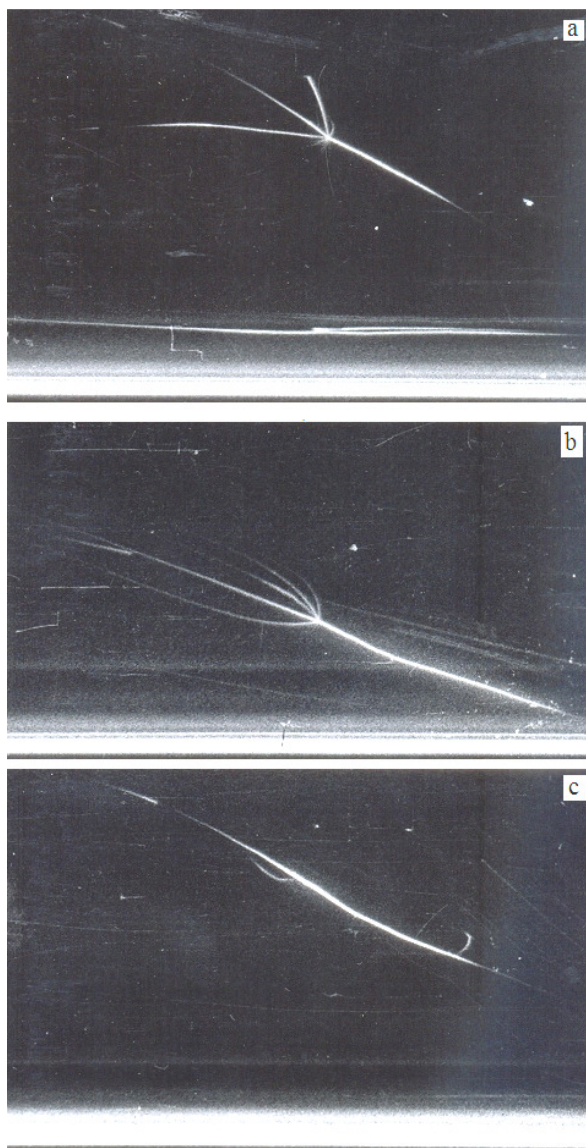


Рис. 4. Фрагментация горящих частиц TiB_2

Отметим, что фрагментация горящих частиц в пламени газовых горелок наблюдалась в ряде работ для других веществ, например, для алюминия [8, 9, 10]. Авторы одной из работ [10] явление расщепления частиц в ходе горения связали с условиями проведения эксперимента, а именно с тем, что процесс горения протекает в газовых струях с переменной по длине температурой. В опы-

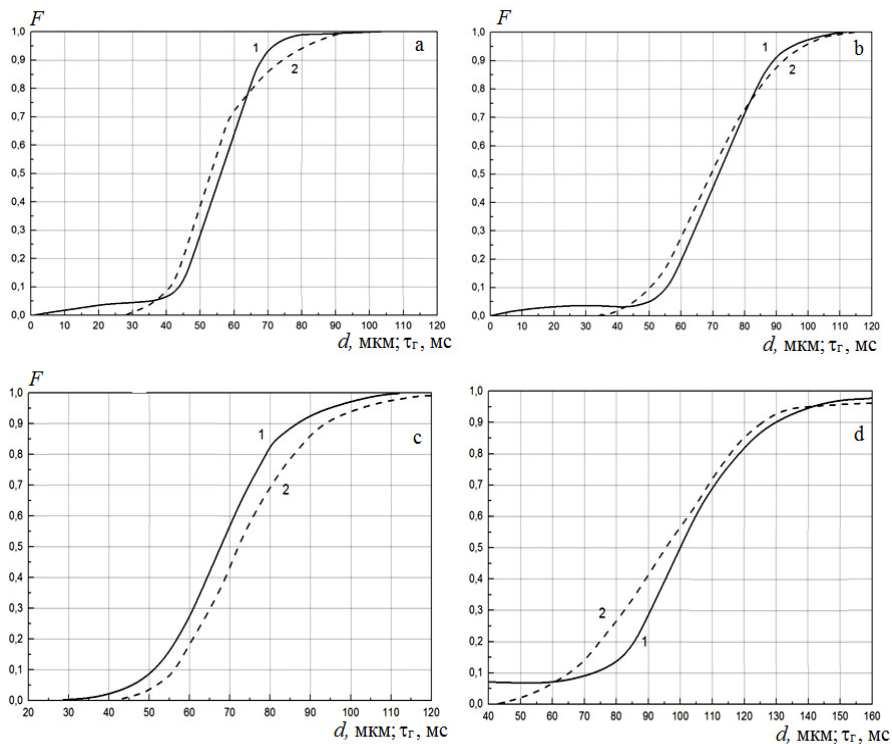


Рис. 5. Интегральные распределения частиц по размерам и временам горения:

1 – $F(d)$, 2 – $F(\tau_r)$. а) $TiB_2 - 1$, $d_{20} = 66$ мкм; б) $TiB_2 - 1$, $d_{20} = 82$ мкм;

в) $TiB_2 - 2$, $d_{20} = 74$ мкм; д) $TiB_2 - 2$, $d_{20} = 101$ мкм.

тах, где вдоль реакционной камеры температура менялась незначительно, фрагментация частиц наблюдалась крайне редко. В нашем случае, такое объяснение явления дробления нельзя признать единственно возможным, поскольку проведенный при прочих равных условиях эксперимент с полиборидом титана в модификации 1 показал отсутствие подобного эффекта для частиц тех же размеров (напомним, что по дисперсному составу порошки TiB_2-1 с $d_{20}=66$ мкм и TiB_2-2 с $d_{20}=74$ мкм близки между собой). Это позволяет нам высказать предположение о различии в механизмах реагирования частиц полиборида титана, полученного по разной технологии.

Экспериментальные результаты исследования процесса горения одиночных частиц TiB_2 представлены на рис. 5 в виде интегральных функций распределения времен горения и частиц по размерам, и на рис. 6 в виде зависимостей времени горения от размера частицы. Поскольку статистический метод обработки информации имеет максимальную ошибку на краевых участках функций

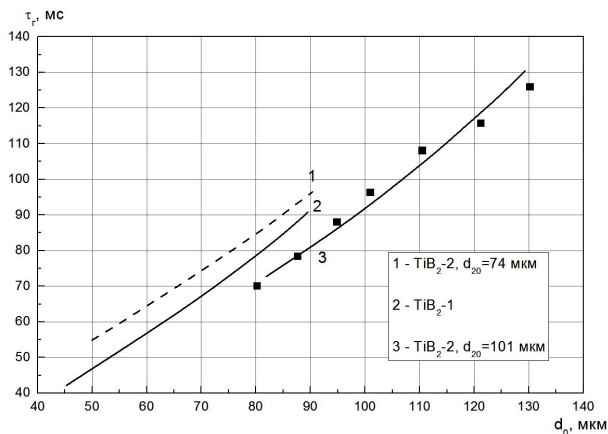


Рис. 6. Зависимость времени горения одиночных частиц TiB_2 от их начального размера

распределения, при сопоставлении интегральных кривых приведенных на рис. 5, рассматривали участок $0.1 \leq F \leq 0.91$.

Прежде чем перейти к обсуждению представленных на рис. 6 зависимостей $\tau_r(d_0)$ объясним, почему на этом рисунке опытные данные для порошка TiB_2-1 не разделены по двум исследованным фракциям. Как показали результаты обработки интегральных функций распределения, в области размеров частиц $50 \leq d_0 \leq 65$ мкм, т.е. в области общих для обеих фракций порошка TiB_2-1 размеров, различие во временах горения меньше 2%. Подобная воспроизводимость результатов, во-первых, подтвердила правильность проведенной статистической обработки экспериментального материала, и, во-вторых, позволила «сшить» опытные данные по обеим фракциям в одну кривую зависимости $\tau_r(d_0)$ – кривая 2. Для порошка TiB_2-2 значения времен горения для равноразмерных частиц фракций с $d_{20}=74$ мкм и $d_{20}=101$ мкм, заметно отличаются друг от друга. Поэтому на графике для порошка TiB_2-2 представлены результаты для каждой из исследованных фракций в отдельности. Более того, данные, полученные для фракции с $d_{20}=101$ мкм, оказалось труднее уложить на монотонную кривую. Поэтому на рисунке для порошка TiB_2-2 с $d_{20}=101$ мкм приведены опорные точки и, для наглядности, между ними проведена аппроксимационная кривая – кривая 3. По-видимому, несколько больший разброс данных для этой фракции связан с отмеченной при качественном описании кинограмм треков интенсификацией явления фрагментации горящих частиц TiB_2-2 с ростом их начального размера. Хотя при статистической обработке кинограмм подобные треки не учитывались, тем не менее, ошибка в определении времен горения здесь может быть больше за счет случаев, когда имело место частичное разрушение частицы в ходе процесса горения. Иногда, как например, на рис. 4в, частичное разрушение отчетливо просматривалось. Но если при горении происходит выделение тонкодисперсных осколков, чувствительность киноматериала не позволяет их

регистрировать. Кроме того, иногда наблюдалось неожиданное резкое изменение трека, возможной причиной которого так же могло служить частичное расщепление частицы. Не исключено, что именно этим обстоятельством и объясняется более низкий уровень времен горения порошка TiB_2-2 с $d_{20}=101$ мкм по сравнению с TiB_2-2 с $d_{20}=74$ мкм.

Как видно из представленных на рис. 6 опытных данных, для всех исследованных порошков полиборида титана имеет место практически линейная зависимость времени горения одиночных частиц от их начального размера. Действительно, величина отношения τ_r/d_0 сохраняет практически постоянное значение $\tau_r/d_0=10^3$ с/м для кривой 1, меняется в диапазоне $(0.93-1) \cdot 10^3$ с/м для кривой 2, и в диапазоне $(0.88-0.97) \cdot 10^3$ с/м для проведенных на рисунке опорных точек фракции TiB_2-2 с $d_{20}=101$ мкм. В то же время, величина относительного времени горения одиночных частиц (τ_r / d_0^2) с ростом начального диаметра уменьшается в два раза для кривых 1 и 2, и в 1.6 раза для TiB_2-2 с $d_{20}=101$ мкм.

При таком характере зависимости времени горения от начального диаметра частицы обычно делают вывод о том, что процесс протекает в кинетическом режиме реагирования, т.е. в режиме, когда скорость горения частицы определяется кинетикой химических реакций. Однако вызывает некоторое удивление то обстоятельство, что в нашем случае подобный механизм реагирования наблюдается для достаточно крупных частиц – $d_0 > 45$ мкм. Для сравнения приведем аналогичные данные для бора. Как показали результаты теоретического анализа процесса горения одиночных частиц бора, проведенного на основе модели, учитывающей одновременное влияние на скорость сгорания как диффузионного, так и кинетического сопротивления реакции при атмосферном давлении и в более «жестких» по внешней среде условиях ($m_{O_2}^{\infty} = 0.21$, $T_{\infty} = 300$ К) частицы с $d_0 > 50$ мкм горят в диффузионном режиме [11, 12].

Общие закономерности процесса горения одиночных частиц полиборида титана выявленные при анализе кинограмм – двухстадийность треков и большая длительность первой стадии, позволили нам выдвинуть, в качестве рабочей, следующую гипотезу о характере реагирования TiB_2 в кислородсодержащих средах – последовательное выгорание компонентов сплава. Поскольку для бора, в сравнении с титаном, характерны невысокие скорости горения, естественно предположить, что ответственным за первую стадию горения TiB_2 ($\tau_1 \sim 0.85 \tau_r$) является бор, выгорание титана обуславливает наличие второй зоны свечения трека. С целью проверки высказанной гипотезы было проведено сопоставление полученных в настоящей работе зависимостей времен первой и второй стадии горения частиц TiB_2-1 от их размера с имеющимися в литературе данными по горению бора [13, 14] и титана [15] в кислородсодержащих средах – рис. 7. Отметим, что для удобства сопоставления результатов экспериментальные значения τ_r для B и Ti отнесены не к их собственному начальному размеру, а к размеру частицы TiB_2 , содержащей такую же массу соответствующего компонента (восстановить истинный размер частиц B и Ti нетрудно по формулам $R_B \approx 0.843R_{TiB_2}$ и $R_{Ti} \approx 0.884R_{TiB_2}$.

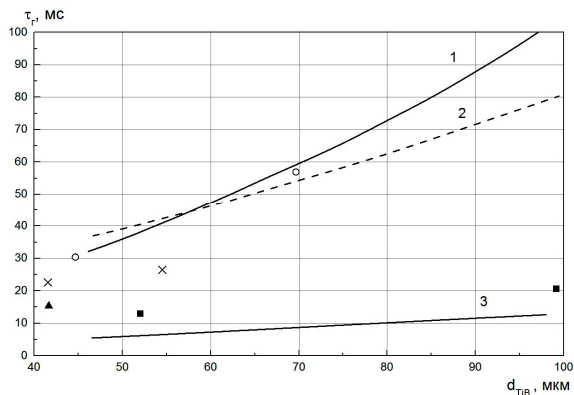


Рис. 7. Сопоставление экспериментальных данных для бора, титана, и диборида титана:

○ – бор, эксперимент [16], среда – воздух, $T_\infty=300$ К;

× – бор, эксперимент [17], среда – $0.23O_2+0.3CO_2+0.45N_2$,

$T_\infty^{\max} = 2280$ К, $V_{\text{пот}}=265$ см/с;

■ – титан, эксперимент [5], среда – воздух, $T_\infty=940-1200$ К;

▲ – бор, эксперимент [17], среда – $0.19O_2+0.16H_2O+0.11CO_2+0.5N_2$,

$T_\infty^{\max} =2280$ К, $V_{\text{пот}}=920$ см/с;

Кривые: 1 – бор, расчет по диффузионно-кинетической модели [18], $T_\infty=300$ К;

2 – $\tau_I(d_{TiB_2})$; 3 – $\tau_{II}(d_{TiB_2})$.

Как видно из рис. 7, действительно имеет место корреляция между временами горения частиц титана и длительностью второй стадии процесса выгорания частиц TiB_2 и между временами горения бора и длительностью первой стадии горения TiB_2 . Однако необходимо отметить, что сопоставляемые опытные данные для бора, титана и сплава TiB_2 были получены при разных условиях проведения эксперимента. В этом плане особо следует выделить специфичность метода изучения процессов горения индивидуальных частиц при помощи газовых горелок, генерирующих весьма разнообразные по своему химическому составу среды, включающие, кроме кислорода, другие окислительные компоненты, например, H_2O .

Литература:

1. Зельдович Я. Б. Математическая теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. – Москва: Наука, 1980. – 478 с.
2. Розенбанд В., Гани А. Синтез порошка диборида магния в режиме теплового взрыва // Физика горения и взрыва. – 2014. – Т.50, №6. – С. 34-39.
3. Ягодников Д. А., Воронежский А. В., Девятуха Д. Ю. и др. Исследование процессов горения и рентгенофазный анализ продуктов сгорания пиротехнических составов на основе нано- и ультрадисперсного диборида алюминия //

- Материалы XIV симпозиума по горению и взрыву. – Черноголовка, 2008. – С. 202.
4. Ягодников Д. А. Воспламенение и горение порошкообразных металлов. – М.: издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. – 432 с.
 5. Федосеев В. А. Метод треков и его применение к исследованию кинетики горения диспергированного топлива // Теплофизика и теплокинетика. – 1964. – С. 136-139.
 6. Вадченко С. Г., Григорьев Ю. М. Исследование азотирования циркониевых и ниобиевых проволок // Физика металлов и металловедение. – 1975. – Т.50, №6. – С. 204.
 7. Барелко В. В., Абрамов В. Г., Мержанов А. Г. Термографический метод исследования кинетики газофазных гетерогенно-каталитических реакций // Журнал физической химии. – 1969. – Т. 43. – С. 2828-2832.
 8. Coats A. W., Redfern I. P. // Analyst. – 1963. – Vol.88. – P. 906.
 9. Розенбанд В. И., Макарова Е. А. Неизотермический термографический метод определения кинетических параметров реакции взаимодействия металлов с газами // Физика горения и взрыва. – 1976. – Т. 12, №12. – С. 669-675.
 10. Елизарова В. А., Розенбанд В. И., Бабайцев И. В., Герусова В. П., Барзыкин В. В. Низкотемпературное окисление смеси титана с сажей и бором на воздухе // Физика горения и взрыва. – 1984. – Т. 20, №1. – С. 43-48.
 11. Мержанов А. Г., Григорьев Ю. М., Харатян С. Л., Машикин Л. Б., Вартанян Ж. С. Исследование кинетики тепловыделения при высокотемпературном азотировании циркониевых нитей // Физика горения и взрыва. – 1975. – Т.11, №4. – С. 563.
 12. Григорьев Ю. М., Гальченко Ю. А., Мержанов А. Г. Исследование кинетики высокотемпературного взаимодействия алюминия с кислородом методом воспламенения // Физика горения и взрыва. – 1973. – Т. 9, №2. – С. 191-199.
 13. Гальченко Ю. А., Григорьев Ю. М. Исследование кинетики взаимодействия тантала с кислородом методом воспламенения // Физика горения и взрыва. – 1974. – Т. 10, №2. – С. 245-253.
 14. Wells R. L., Tomlinson F. I. // Surface Sci. – 1972. – Vol. 33, № 1. – pp. 172-178.
 15. Лавренко В.А., Алексеев А.Ф., и др. Высокотемпературное окисление спеченного нитрида алюминия в кислороде // ДАН СССР. – 1980. – Т.255, №3. – С. 641-645.
 16. Maček A. Combustion of boron particles: Experiment and theory // 14th symposium on Combustion, Pittsburgh. – 1973. – P. 1401-1411.
 17. Maček A. Combustion on boron particles at atmosphere pressure // Combustion science and technology. – 1969. – Vol. 1, №3. – P. 181-191.
 18. Линеверг Ф. Измерение температур в технике // Металлургия. – 1980. – 357 с.

**Буланін Ф. К., Сідоров О. Е., Полетаєв М. І., Кіро С. А.,
Шевчук В. Г., Німич. О. В.**

Горіння одиночних часток діборіда титану

Анотація

Експериментально методом треків досліджено горіння частинок дібориду титана у високошвидкісному потоці плоско-полум'яного кисень-пропанового пальника (24%O₂ + 43%H₂O + 33%CO₂). Виявлено двостадійний характер горіння – перша довгоплинна стадія зумовлена вигоранням бору, а друга титана. Дані зіставлено з опублікованими в літературі даними по горінню бора і титана в кисневмісному середовищі.

**Bulanin Ph. K., Sidorov A. E., Poletaev N. I., Kiro S. A.,
Shevchuk V. G., Nimich A. V.**

Combustion of titanium diboride single particles

Summary

The combustion of titanium diboride particles in the high-temperature gas flow of a flat-flame oxygen-propane burner (24% O₂ + 43% H₂O + 33% CO₂) is studied experimentally by the track method. The two-stage character of combustion is established – the first long stage corresponds to boron burnout and the second one – to titanium burnout. The data obtained are compared with the published data on combustion of boron and titanium in an oxygen-containing medium.

УДК. 662.6, 667

**Черненко А. С.¹, Калинин В. В.¹, Корчагина М. Н.¹, Куземко Р. Д.²,
Шевчук В.Г.¹**

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова

²Приазовский государственный технический университет

E-mail: teplophys@onu.edu.ua

Закономерности горения зольных угольных частиц при самовоспламенении в нагретом воздухе

При диаметрах частиц, больше критического диаметра воспламенения в воздухе, с учетом зольности исследовано влияние начального диаметра и плотности пористых углеродных частиц на закономерности стадий временных зависимостей температуры, диаметра и плотности частиц: стадии самоускорения, квазистационарного горения и самопроизвольного погасания. Показано, что на стадии горения, которая начинается после стадии самоускорения и заканчивается при достижении диаметра и плотности погасания, скорость уменьшения произведения плотности на квадрат диаметра зольной частицы определяется реакционной способностью частиц угольной пыли и не зависит от начальных условий. Получено выражение для времени горения пористой коксовой частицы и введена новая константа горения, которая определяется свойствами и структурой угля (энергия активации, пористость).

Введение. Поскольку разные марки угля отличаются по свойствам [1, 2], то для определения времени полного его сгорания необходимо учитывать его особенности структуры и свойств. В результате горения угольных частиц и уменьшения их диаметра и плотности до критических значений происходит их самопроизвольное погасание. При расчете времени сгорания угольных частиц необходимо знать: температуру горения и критические диаметры воспламенения; критические диаметры и плотности, при которых происходит самопроизвольное погасание; области горения частиц.

Известна экспериментальная формула [2] для расчета времени выгорания коксовых частиц угольной пыли, полученная при обработке экспериментальных данных в интервале относительных массовых концентраций от 23 до 98% и размеров частиц от 100 мкм до 10 мм:

$$t_{\text{bur},0} = 2.31 \cdot 10^6 k_{\text{bk}} (1 - X_A) \frac{\rho_{\text{c,b}} d_b^2}{f(T_g) Y_{\text{O}_2,\infty}}, \quad (1)$$

где функция $f(T_g) = T_g^{0.9}$ учитывает влияние температуры газового потока на время горения. Численный коэффициент в формуле (1) был получен с определенной ошибкой в пределах $(1.4 \div 3.1) \cdot 10^6$. Экспериментальный коэффициент k_{bk} для различных углей определялся относительно условно выбранного эталонного угля (для антрацита $k_{\text{bk}} = 1$). Поэтому экспериментальное определение k_{bk} для конкретно используемых углей продолжается и в настоящее время, на-

пример в [5], где реакционную способность угля определили как величину обратную коэффициенту $k_{\text{вк}}$. Естественно, что величина реакционной способности угля должна определяться кинетическими свойствами угля, а также учитывать параллельное образование оксидов углерода, пористость угля, наличие стефановского потока.

Целью данной работы был анализ временных зависимостей температуры, диаметра и плотности пористой углеродной частицы для определения закономерностей ее горения в диффузионном режиме, определение константы горения угольной частицы, определение времени горения от параметров газовой среды и частицы, анализ коэффициента реакционной способности.

Постановка задачи. Экспериментально доказано и теоретически обосновано [4] неизотермическое и необратимое протекание параллельных экзотермических реакций первого порядка по кислороду реакций углеродной частицы с газами, содержащими кислород: $C + O_2 \xrightarrow{k_1} CO_2$ (I), $\Delta H_1 = -395$ кДж/моль и $2C + O_2 \xrightarrow{k_2} 2CO$ (II), $\Delta H_2 = -209$ кДж/моль. В работе [5] установлено, что скорости появления продуктов реакций CO_2 и CO в процессе горения коксовых частиц соизмеримы.

Суммарная скорость химических реакций по углероду:

$$\frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial(m_c)}{\partial t} = -\frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{\text{г,с}} Y_{O_2,\text{с}},$$

где m_c – масса углерода в частице, кг.

Скорости химических реакций и суммарная скорость химического тепловыделения увеличиваются с ростом температуры по закону Аррениуса и определяются первым порядком по концентрации кислорода. Исследования [1] показывают на связь энергий активации E и передэкспоненциальных множителей k_0 реакций ($k_* = 100$ м/с, $T_* = 2600$ К):

$$k_1 = k_{01} \exp\left[-\frac{E_1}{RT}\right], \quad k_{01} = k_* \exp\left[\frac{E_i}{RT_*}\right], \quad E_2/E_1 = 1.1,$$

где T – температура частицы, К; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Скорость химического тепловыделения:

$$q_{\text{chl,2}} = (Q_1 k_1 + Q_2 k_2) (1 - X_A) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{\text{г,с}} Y_{O_2,\text{с}},$$

$$Y_{O_2,\text{с}} = Y_{O_2,\infty} \frac{1}{1 + \text{Se}}, \quad \text{Se} = \frac{d}{D\text{Nu}} (k_1 + k_2 + k_v + U_{s0}),$$

где Q_1, Q_2 – тепловые эффекты химических реакций (I) и (II), рассчитанные на единицу массы кислорода, Дж/кг O_2 ; k_1, k_2 – константы скоростей химических реакций (I) – (II); $Y_{O_2,\text{с}}$ – относительная массовая доля кислорода в газе у поверхности частицы; $\rho_{\text{г,с}}$ – плотность окружающего газа у поверхности частицы,

кг/м³; Se – общий критерий Семенова, который показывает роль кинетики реакций на поверхности и внутри углеродной частицы, стефановского течения относительно массопереноса окислителя в газе.

Наличие золы в угле уменьшает массовую долю углерода, вступающего в реакцию. Уменьшение массы углерода m_c связано через скорость изменения массы всей частицы (предполагая, что по мере выгорания частицы зола отслаивается от ее поверхности [1]), которая определяется скоростями уменьшения диаметра и плотности частицы:

$$\frac{\partial(m_c)}{\partial t} = (1 - X_A) \frac{\partial(m_p)}{\partial t} = (1 - X_A) d^3 \frac{\pi}{6} \frac{\partial(\rho_c)}{\partial t} + (1 - X_A) \frac{\pi}{2} \rho_c d^2 \frac{\partial(d)}{\partial t},$$

где ρ_c – плотность угольной частицы, кг/м³; d – диаметр частицы, м; X_A – массовая доля золы.

Уменьшение диаметра и плотности частицы со временем обусловлено химическими реакциями (I) и (II) на ее внешней поверхности и в объеме[5]:

$$-\frac{\partial d}{\partial t} = 2(1 - X_A)^{-1} \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \frac{\rho_{gs}}{\rho_c} Y_{O_2,s}, \quad d(t=0) = d_b, \quad (2)$$

$$-\frac{\partial \rho_c}{\partial t} = \frac{6}{d} (1 - X_A)^{-1} \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \frac{k_v}{(k_1 + k_2)} \rho_{gs} Y_{O_2,s}, \quad \rho_c(t=0) = \rho_{c,b}, \quad (3)$$

где M_C , M_{O_2} – молярные массы углерода и кислорода, кг/моль.

Реагирование внутри пор частицы определяется эффективной константой внутреннего реагирования k_v , которая определяется порозностью частицы χ и удельной поверхностью пор F_v [1, 5].

Кинетика тепломассообмена и химических реакций углеродной частицы с газами рассматривается с учетом стефановского течения, массопереноса и реагирования внутри частицы на поверхности пор. В работе [5] показано, что зависимость от времени средней по всему объему температуры пористой углеродной частицы находится из решения дифференциального уравнения:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{6}{c_p \rho_c d} \cdot q_{eff}, \quad q_{eff} = q_{ch12} - q_{h\Sigma}, \quad T(t=0) = T_b, \quad (4)$$

$$q_{h\Sigma} = \frac{\lambda_g Nu}{d} (T - T_g) + U_{s0} \rho_{gs} c_g T_g \frac{1}{1 + Se} + \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4),$$

где c_p – удельная теплоемкость частицы, Дж/(кг·К); T , T_g , T_w – температуры поверхности частицы, окружающего газа и окружающих тел, К; ε – коэффициент черноты частицы; σ – постоянная Стефана-Больцмана, Вт/(м²К⁴); U_{s0} – массовая скорость стефановского течения, м/с [5].

Анализ результатов. Рассмотрим динамику изменения температуры, диаметра, плотности пористой углеродной частицы и диффузионно-кинетического отношения (рис. 1) для двух начальных диаметров частиц, превышающих диаметр воспламенения d_i при заданных значениях температуры воздуха и температуре стенок реакционной установки ($d_2, d_3 > d_i, d_1 < d_i$). Уменьшение диаметра и плотности частицы в процессе горения приводит к медленному росту ква-

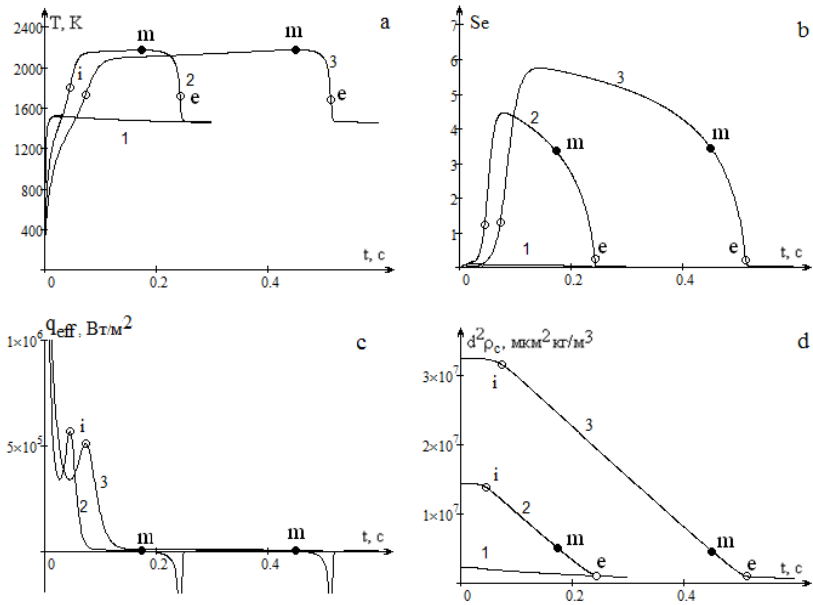


Рис. 1. Временные зависимости температуры частицы, числа Семенова, эффективной скорости тепловыделения и произведения плотности на квадрат диаметра пористой углеродной частицы (кривая 1 – начальный диаметр 40 мкм (меньше диаметра самовоспламенения $d_i = 45$ мкм); 2 – 100 мкм, 3 – 150 мкм. Расчет по (1) – (3). Параметры: $E_1 = 140$ кДж/моль; $T_g = 1400\text{K}$, $T_w = 1400$ K, $F_{v0} = 2 \cdot 10^4$ м⁻¹; $\chi = 0.1$; $Y_{O_2\infty} = 0.23$, $T_b = 300\text{K}$, $X_A = 4.6\%$.

зистационарной температуры горения. За счет теплотерь излучением с уменьшением диаметра частицы общие теплотери увеличиваются не так быстро, как тепловыделение за счет увеличения массопереноса кислорода к единице поверхности частицы. При определенном размере частицы и достижении максимальной температуры горения ($t. m$) эти скорости сравниваются. Дальнейшее понижение температуры горения связано с относительным ростом теплотерь над тепловыделением по мере уменьшения диаметра частицы.

При достижении критических значений d_e уменьшается температура частицы, что приводит к резкому снижению скорости реагирования пористой углеродной частицы. При самопроизвольном погасании плотность частицы уменьшается с ростом ее начального диаметра, а ее диаметр практически не изменяется (табл.1).

Из рис. 1 видно, что для пористых частиц, когда плотность в процессе горения существенно снижается, линейно изменяется со временем не квадрат диаметра, как обычно имеет место при диффузионном режиме горения, а произведение квадрата диаметра частицы на ее плотность. В этом случае наклон кривых (рис. 1d) не зависит от начальных значений диаметра и плотности. Поэтому имеет смысл ввести новую константу горения частицы.

Таблица 1. Влияние начального размера частицы ($\rho_{c,b} = 1440 \text{ кг/м}^3$, $F_{v0} = 2 \cdot 10^4 \text{ м}^{-1}$, $\chi = 0.1$, $X_A = 4.6\%$.) на параметры погасания в нагретом воздухе ($T_g = 1400\text{K}$, $T_w = 1400 \text{ K}$; $Y_{O_2,\infty} = 0.23$).

d_b , МКМ	50	100	150	200
$\rho_{c,e}$, кг/м^3	1280	1140	1040	960
d_e , МКМ	21.6	21.6	21.7	21.8
$\rho_{c,e} d_e^2$, $\text{МКМ}^2 \cdot \text{кг/м}^3$	$6.00 \cdot 10^5$	$5.32 \cdot 10^5$	$4.91 \cdot 10^5$	$4.55 \cdot 10^5$
T_e , К	1807	1812	1844	1846

Подобие горения частиц различных размеров видно при использовании безразмерных величин (рис. 2). Так в качестве реперной температуры для углерода выбрана температура полюса $T_* = 2600 \text{ K}$. Характерным масштабом времени выбрана величина

$$t_a = \frac{M_{O_2}}{M_c} \frac{\rho_0 d_0^2}{8D_{g0}\rho_{g0}Y_{O_2}}$$

целесообразность которой будет видна после получения выражения для модифицированной константы горения пористой угольной частицы.

В качестве масштаба для оси ординат на рис. 2с взята величина «максимальной» скорости эффективного тепловыделения в диффузионной области, рассчитанной для начального диаметра и температуры $T_* = 2600 \text{ K}$ при протекании только реакции (II):

$$q_{\text{dif,max}} = Q_{a2} Y_{O_2} \frac{D_g \rho_g Sh}{d_b}$$

Как видно из рис.2, чем ближе начальный диаметр частицы к критическому диаметру самовоспламенения, тем больше отклонения от характерного хода кривых. В выбранных координатах период индукции является функцией диаметра частицы в отличие от времени горения, которое определяется лишь углом наклона кривых или модифицированной константой горения.

Для выбранных размеров частиц можно считать, что реакции горения частицы протекают в диффузионной области (рис. 1б), т.е. $Se \gg 1$. В этом случае суммируя оба уравнения (2) и (3), и умножив, соответственно, их на $2d\rho_c$ и d^2 , получим в результате общий закон изменения величины $\rho_c d^2$ со временем

$$\frac{\partial(\rho_c d^2)}{\partial t} = -(1 - X_A)^{-1} 4Sh \frac{M_c}{M_{O_2}} D_g \rho_g Y_{O_2,\infty} \frac{(k_1 + 2k_2)}{(k_1 + k_2 + k_v + U_{s0})} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right). \quad (5)$$

В предположении независимости от времени правой части, интегрирование (5) в пределах времени горения приводит к временному закону изменения комплекса ρd^2 при горении частицы кокса угля:

$$\rho_c d^2 = \rho_{c,b} d_b^2 - K_{bur} (t - t_{ind}), \quad \rho d^2 \Big|_{t=t_{ind}} = \rho_{c,b} d_b^2, \quad (6)$$

где t_{ind} – период индукции и время начала горения частицы.

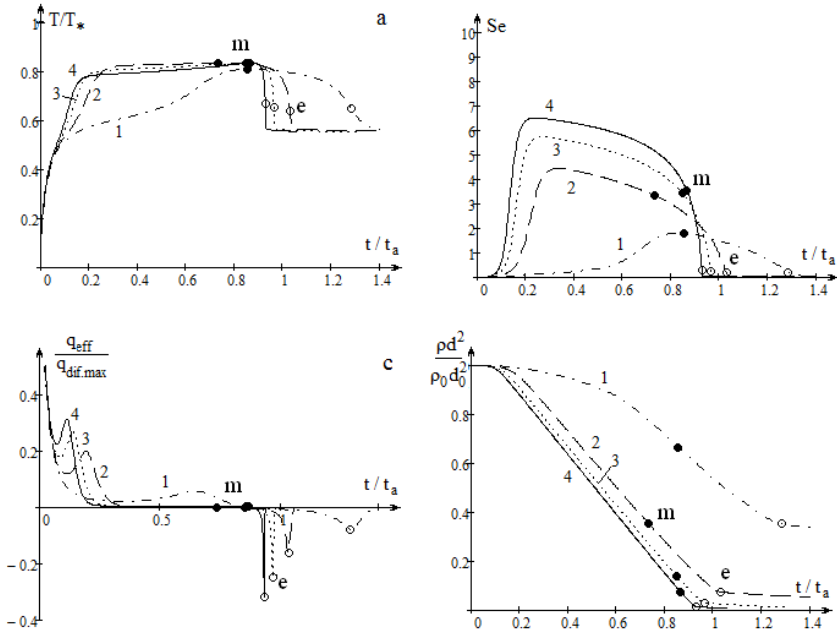


Рис. 2. Безразмерные временные зависимости температуры частицы, числа Семенова, эффективной скорости тепловыделения и произведения плотности на квадрат диаметра пористой углеродной частицы (кривая 1 – начальный диаметр 200 мкм, 2 – 150 мкм, 3 – 100 мкм, 4 – 50 мкм. Расчет по (2) – (4).

В начале процесса горения размер и плотность частицы близки к начальным значениям, а в конце горения – к диаметру и плотности погасания, для которых, как видно из рис. 1d, справедливо $\rho_{c,b}d_b^2 \gg \rho_{c,e}d_e^2$. Поэтому теоретическая формула для времени горения при использовании модифицированной константы горения K_{bur} имеет следующий вид:

$$t_{bur} = \frac{\rho_{c,b}d_b^2}{K_{bur}}, \quad K_{bur} = (1 - X_A)^{-1} 4Sh \frac{M_C}{M_{O_2}} D_g \rho_g Y_{O_2,\infty} \cdot K_r, \quad (7)$$

$$K_r = \frac{(k_1 + 2k_2)}{(k_1 + k_2 + k_v + U_{s0})} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right).$$

В безразмерных переменных формула (7) выглядит следующим образом:

$$\frac{t_{bur}}{t_a} = \frac{\rho_{c,b}d_b^2}{\rho_0 d_0^2} \frac{2}{Sh} \frac{D_{g0} \rho_{g0}}{D_g \rho_g} \left(\frac{1 - X_A}{K_r} \right).$$

Константа K_{bur} достаточно слабо зависит от температуры газа согласно степенной зависимости произведения коэффициента диффузии кислорода в га-

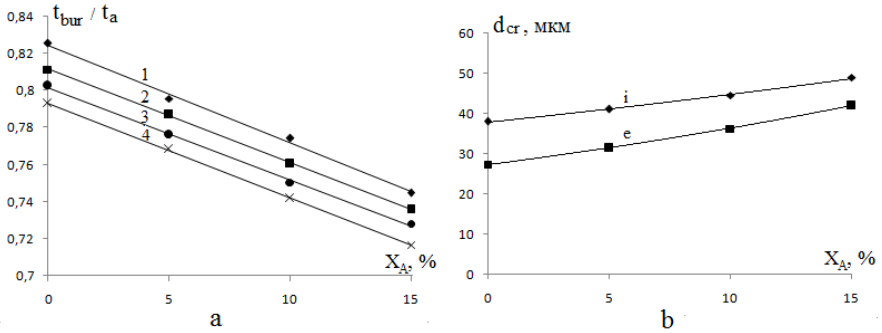


Рис.3. а) Зависимость относительного времени горения коксовой частицы t_{bur} / t_a в нагретом воздухе (1400 К) от содержания золы X_A . Начальный диаметр частицы d_b : 1) 100, 2) 150, 3) 200, 4) 250 мкм.
 б) Зависимость критического диаметра погасания (e) и самовоспламенения (i) от содержания золы X_A .

зе и плотности газа от температуры в виде $D_g \rho_g = D_{g0} \rho_{g0} \left(\frac{T_g + T_*}{2T_0} \right)^{n-1}$. Константа горения определяется теплофизическими свойствами газа (воздуха) и кинетическими свойствами угля и не зависит от давления газовой смеси.

Расчеты по формулам (1) и (7) дают согласующиеся значения. Например, времена горения частицы антрацита 200 мкм при температуре поверхности 2200 К в нагретом воздухе 1400 К равны $t_{bur} = 584$ мс и $t_{bur0} = 813$ мс. Время горения по нестационарной модели составляет 733 мс.

Формула (1) выполняется при высоких температурах газовой смеси, когда происходит самовоспламенение частицы. Однако, при более низких температурах, когда еще возможно зажигание частиц [5] и температуры газа и горячей частицы значительно отличаются, необходимо использовать выражение (7).

Влияние зольности угля. Критический диаметр самовоспламенения углеродной частицы d_i , который согласно классическим представлениям [6] обратно пропорционален плотности химического тепловыделения при температуре окружающей среды, а также величине $(1-X_A)$, т.е. возрастает с ростом содержания золы в угле.

При начальных размерах коксовой частицы, превышающих диаметр самовоспламенения согласно (7), аналитически удастся установить связь времени горения коксовой частицы от содержания в ней золы, начальных размеров частицы и свойств угля.

В целом наблюдается линейная убывающая зависимость времени горения от массовой доли золы в угле (рис. 3а). Диаметр частицы при самопроизвольном погасании практически не зависит от начального размера частицы, его зависимость от зольности частицы (рис. 3б) качества сходна с зависимостью d_i (X_A).

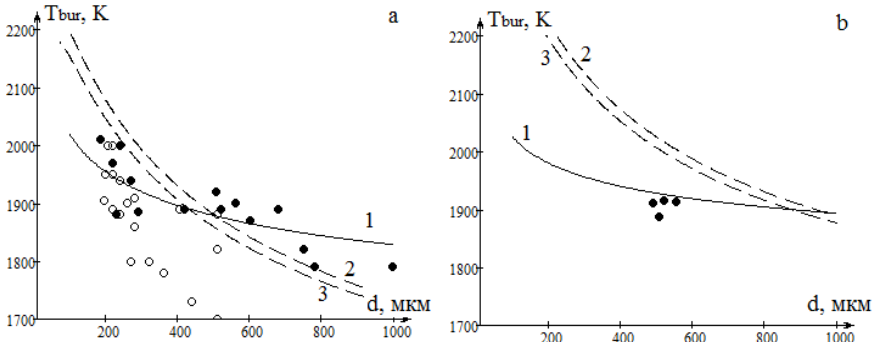


Рис. 4. Зависимость температуры горения углеродной частицы от ее начального диаметра для а) $T_g = 1400$ К, $Y_{O_2} = 0.23$, б) $T_g = 1600$ К, $Y_{O_2} = 0.23$.

1) формула (8); 2) зависимость (9), $X_p = 0\%$; 3) зависимость (9), $X_p = 4.6\%$.
Точки \circ – данные Ивановой, Бабия [1], \bullet – данные Бабия [2].

Температура горения коксовой частицы практически линейно уменьшается с ростом зольности частицы. Так при горении в нагретом воздухе (1400 К) при увеличении массовой доли золы на 5% понижение составляет около 60 К.

Температура горения. В работе [2] проведены экспериментальные исследования температуры горящих частиц антрацита размером от 150 мкм до 800 мкм. Массовая доля кислорода в составе газа варьировался в пределах 5-23%, температура газа изменялась от 1200 до 1600 К, причем температура стенок реакционной камеры отличалась от температуры газа не более чем на 10-30 К. В результате экспериментальные данные были описаны единым уравнением, отражающим зависимость перепада температуры между горящей угольной частицей и газом от размера частицы d (в м), температуры газа T_g (в К) и относительной массовой концентрации кислорода Y_{O_2} в нем:

$$T_{bur} - T_g = 6.21 \cdot (1900 - T_g)^{0.74} d^{-0.16} Y_{O_2}. \tag{8}$$

Завершение периода индукции характеризуется достижением температуры, близкой к температуре горения. Наиболее простым способом оценки ее значения является использование условия стационарности температуры при протекании реакций в диффузионной области:

$$\left(\frac{Q_1 k_1 + Q_2 k_2}{k_1 + k_2} \right) (1 - X_A) \rho_g \beta Y_{O_2} = (\beta c_g \rho_g + 4\epsilon \sigma T_{g,eff}^3) (T_{bur} - T_g).$$

Откуда

$$T_{bur} \approx T_g + (1 - X_A) \frac{Q_{eff} Y_a}{c_g} \frac{1}{1 + \frac{4\epsilon \sigma T_{g,eff}^3}{D_g \text{Nuc}_g \rho_g} d},$$

$$Q_{eff} = \frac{Q_1 k_1 + Q_2 k_2}{k_1 + k_2}, \quad T_{g,eff} = T_g - \frac{\varepsilon \sigma (T_g^4 - T_w^4)}{\alpha + 4 \varepsilon \sigma T_g^3},$$

что объясняет уменьшение T_{bur} с ростом диаметра частицы.

В более общем случае зависимость диаметра частицы углерода от ее стационарной температуры, описывающую критические и устойчивые режимы тепломассообмена, можно представить в виде [5]:

$$d = \frac{\lambda_g Nu}{Q_1 k_{01} (1 - X_A) \left(1 + \frac{Q_2 k_2}{Q_1 k_1}\right) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right) \rho_{gs}} \cdot \frac{(T - T_g)}{\left(B + \sqrt{B^2 - A_g A_w}\right)} \exp\left(\frac{E_1}{RT}\right) \quad (9)$$

$$A_g = \frac{c_{pg} (T - T_g)}{1 - X_A} \frac{(k_1 + k_2) \left(1 + \frac{k_v + U_{sk}}{k_1 + k_2}\right)}{(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right)}, \quad A_w = \frac{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}{(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) (1 - X_A) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right) \rho_{gs}},$$

$$A_{sf} = \frac{M_C c_{pg} T^*}{M_{O_2} (1 - X_A) (Q_1 k_1 + Q_2 k_2)} \frac{(k_1 + 2k_2)}{1}, \quad B = \frac{1}{2} \left((1 - A_{sf}) Y_{O_2\infty} - A_g - A_w \right).$$

На рис. 4 показано сравнение значений температур горения, полученных численным путем с использованием эмпирической формулы (8) и стационарной зависимостью (9). Результаты качественно согласуются. Согласно зависимости (9) температура горения частицы убывает с диаметром пропорционально $T_{bur} \sim d^{-0.10+0.11}$. Существенное превышение расчетных значений температуры горения над экспериментальными данными (рис. 4б) при высоких температурах окружающего газа обусловлено не учетом эндотермической гетерогенной реакции $C + CO_2 = 2CO$ [6], вклад которой существенный при температурах частицы выше 2000 К.

Эмпирическая зависимость (8) не иллюстрирует влияние зольности угля, что является ее недостатком. В тоже время зависимость (9) позволяет с поправкой на эндотермическую реакцию описывать уменьшение температуры горения частицы кокса при наличии в ней золы.

Выводы. В результате анализа временных зависимостей температуры, диаметра и плотности частицы кокса удалось установить аналитические зависимости времени и температуры горения в зависимости от начальных размеров частицы, кинетических свойств угля и массовой доли золы. Установлено, что в процессе горения частиц для случая ее самовоспламенения в нагретом воздухе необходимо пользоваться модифицированной константой горения, которая определяет линейное уменьшение со временем произведения плотности и квадрата диаметра пористой частицы.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Основы практической теории горения / под ред. В. В. Померанцева. – Л.: Энергоатомиздат. Ленинградское отд-ние, 1986. – 312 с.

2. Бабий В. И., Куваев Ю.Ф. Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела. – М., 1986. – 208 с.
3. Хаджинов Е. А. Экспериментальное исследование кинетики горения одиночных частиц пылеугольного топлива // Металл и литье Украины – 2013. – №11. – С. 9-13.
4. Яворский И.А. Квантово-химические представления о механизме реагирования углеродных материалов с газами//Кинетика горения ископаемых топлив. – 1978. – № 2. – С. 5-26.
5. Калинин В.В., Черненко А.С., Корчагина М.Н. Влияние параметров газовой смеси на максимальную температуру и скорость горения углеродной частицы // Физика аеродисперсных систем. – 2016. – № 53. – С.105-116.
6. Калинин В.В., Черненко А.С., Зинченко Ю.А. Зажигание, горение и погасание углеродных частиц при параллельно-последовательном образовании оксидов углерода // Металл и литье Украины. – 2013. – № 10. – С. 21-27.

**Chernenko A. S., Kalinchak V. V., Korchagina M. N., Kuzemko R. D.,
Shevchuk V. G.**

Regularities in combustion of ash containing coal particles during ignition in heated air

Summary

The effect of porous carbon particles initial diameter and density on the regularities of their temperature, diameter and density histories from the self-acceleration, quasi-stationary combustion and spontaneous extinction stages is studied at particles sizes exceeding the critical value of diameter, corresponding to the particle ignition in air. It is shown that at the burning stage, which begins after the self-acceleration stage and ends, when the diameter and density of particles extinction are reached, the descent rate of the product of the particle density and the diameter squared depends on the reactivity of the coal dust particles and does not depend on the initial conditions. An expression for the burning time of a porous coke particle is obtained and a new burning constant is introduced, which is determined by the properties and structure of the coal (activation energy, porosity).

**Черненко О. С., Калинин В. В., Корчагина М. М., Куземко Р. Д.,
Шевчук В. Г.**

Закономірності горіння зольних вугільних частинок при самозайманні в нагрітому повітрі

Анотація

При діаметрах частинок, більше критичного діаметра займання в повітрі, з урахуванням зольності досліджено вплив початкового діаметра і густини поруватих вуглецевих частинок на закономірності стадій часових залежностей температури, діаметра і густини частинок: стадії самоприскорення, квазістаціонарного горіння і самовільного згасання. Показано, що на стадії горіння, яка починається після стадії самоприскорення і закінчується при досягненні діаметра і густини згасання, швидкість зменшення добутку густини на квадрат діаметра зольної частинки визначається реакційною здатністю частинок вугільного пилу і не залежить від початкових умов. Отримано вираз для часу горіння поруватої коксової частинки і введена нова константа горіння, яка визначається властивостями і структурою вугілля (енергія активації, поруватість).

Orlovskaya S.G., Shkoropado M.S., Karimova F.F., Kalinchak V.V.

*Odessa I.I. Mechnikov National University
E-mail: svetor25@gmail.com*

Combustion of low melting point alkane particles under dc electric field

Combustion of low melting point alkanes (n-Octadecane, n-Docosane) is studied experimentally under dc electric field (EF). Nearly two-fold rise of ignition delay time is observed as a result of melting retardation under EF strength $E > 60$ kV/m. A burning rate constant increases within the range $10 \div 20$ % depending on a droplet initial diameter under. $E > 82$ kV/m. Droplet combustion intensification is explained by an increase of heat flux from flame luminous zone to the droplet surface as a result of flame deformation. In so way the ignition delay time of alkane particles increases and burning time decreases under dc EF.

Introduction. The electric field (EF) influence on gaseous fuels combustion has been studied extensively for a long time. It is well known that hydrocarbons flames are characterized by high degree of ionization in reaction zone due to formation of radical ions CH_3^+ , H_3O^+ , $C_3H_3^+$, CHO^+ and electrons, so the application of EF can strongly influence the flame front behavior and combustion characteristics [1].

A pronounced effect of dc EF on the burning characteristics of gaseous alkanes was confirmed by many experiments. To get an idea about the state of the art one can read a comprehensive review by Tretyakov et al. [2]. It is established that under EF the flammability limits of fuel-air mixtures expanded, the burning rate changed, flame stabilization shifted toward lean mixtures.

At the same time combustion behavior of solid and liquid fuels under EF is studied quite insufficiently. In particular, there are very few data on low melting point solid fuels (higher alkanes, paraffin wax) combustion under dc EF. The application of the mechanisms elaborated for combustion of gaseous mixtures does not explain the peculiarities of condensed fuel burning under dc EF, because combustion behavior depends appreciably on kinetics of phase transitions (melting and gasification) and soot formation during the combustion. So the influence of EF on alkanes melting and evaporation is to be clarified in view of the new promising space applications of alkanes melting and combustion: environment friendly hybrid paraffin propellants, micro-combustors and micro-actuators.

First of all we are to mention the most interesting results of other researchers. Ilchenko and Shevchuk used the stationary droplet method [3] to study the influence of EF ($0.5 \div 2$ kV/cm) on combustion rate of methanol, hexane and benzene in relation to their sooting tendencies. They found that dc EF affected significantly on smoky flames, so the mass burning rate of benzene increased linearly with rising field strength (the total gain reaches 15%). EF effect on hexane burning was relatively weak and the burning rate of methanol didn't change visibly. In all cases the flame was deflected towards the negatively charged plate of the capacitor. The deviation

value increased with EF strength rising, and was more pronounced for luminous flames. The methanol flame was bent in the case of incomplete combustion (the appearance of a yellow glow). The authors considered the EF influence on the burning processes and concluded that the ion wind through charged soot particles was dominant.

The investigations of liquid hydrocarbons (decane, undecane, dodecane, tridecane, tetradecane) combustion under electrostatic field $E=10\div 60$ kV/m [4] indicated a sharp increase of the fuel burning rate as a result of explosive boiling. The flame height increased by $5\div 10$ times. The pulsations and oscillations of flame were observed in the vertical and horizontal directions.

A comprehensive review of studies on liquid hydrocarbons combustion under EF is presented in [5]. The authors marked the effect of EF on physical properties of fuel and phase change characteristics. They showed that EF application usually increased burning rate,

So, as a rule, application of dc EF led to a significant increase in hydrocarbons burning rate. The effect is more pronounced in diffusion flames, whose propagation velocities are much lower than those of premixed flames. But there are some exceptions. Authors of [6] studied the EF effect on the combustion behavior of solid propellants. They observed that application of external EF result to extinguishment of paraffin strands burning in opposed flow of oxygen over a broad range of operating conditions. In addition, the combustion behavior of two composite propellants was studied under external EF. Both propellants were based on HTPB/AP combinations, with one propellant containing aluminum and the other being non-aluminized. Application of an EF to the composite solid rocket propellant strands demonstrated decreases in propellant burning rate under all operating conditions for both propellants including changes in polarity.

It should be marked some attempts to use plasma for fuel ignition and effective burning. For example, the using of non-equilibrium low temperature plasma for paraffin ignition and combustion stabilization is proposed by professor V.Ya. Chernyak [7]. The plasma assisted combustion of paraffin and stearin was studied experimentally under transverse and rotational gliding arc. The voltage-current characteristics of discharge were measured at the different operating conditions. The flame temperature profiles were calculated.

The present study is aimed at detailed investigation of the dc electric field effect on the burning characteristics of n-Octadecane and n-Docosane.

Experiment. To study combustion of Octadecane and Docosane droplets under EF we equipped our experimental setup with flat capacitor (two copper plates 17cm x10 cm located vertically at the distance 6 cm). The plates are connected to a high voltage source BC-23 (Fig.1). As these alkanes are solid at room temperature, at first a sample is to be melted in a water bath, then a droplet is formed with a syringe needle and suspended on a tungsten filament loop (=114 mcm). Solidified droplet on suspension is inserted into heated air, and the its heating and burning history is recorded by camera through microscope objective (x32). After the droplet ignition its flame is recorded by another camera. The movies obtained are split into separate

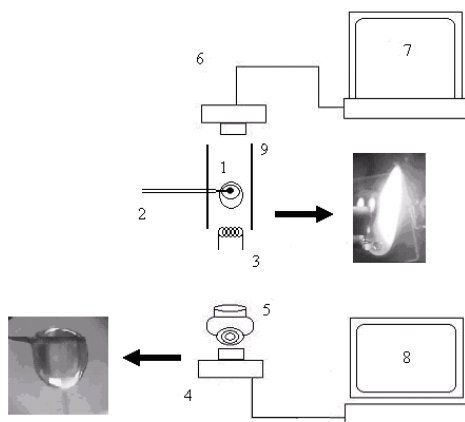


Fig.1. The scheme of the experimental setup: 1 – a droplet; 2 – tungsten filament; 3 – the heating element; 4, 6 –video-cameras; 5 – microscope objective; 8 –computer, 9- the plane capacitor.

frames and processed by Image Processing Toolbox of MatLab. The droplet equivalent diameter values at successive instants of time are determined by specially elaborated correct method. At first we find a semi-perimeter of the droplet projection. Then the droplet surface area is calculated by formula for surface of revolution of corresponding function, and determine the value of the droplet equivalent diameter as a diameter of circle with equal area. Then we plot the graph of droplet diameter squared versus time $d_{eq}^2(t)$. A burning rate constant is defined as a slope of linear part of the curve.

It is found that the burning rate constant significantly increases under dc electric field (Fig.2). For octadecane droplet burning rate rises by 10÷20% depending on the droplet initial diameter. It is also observed that the flame deflects to the negatively charged plate and its height diminishes. The intensification of the droplet combustion is explained by significant increase of heat flux from the luminous flame zone to the droplet surface due to flame shape deformation. As a result the evaporation process accelerates, and the burning rate increases accordingly. It should be noted that the electric field effect on burning rate is noticeable starting with $E = 33$ kV/m.

The pre-ignition stage of solid alkane particle includes its heating and melting. The substances under consideration have low melting points: n-Octadecane 28.1°C and n-Docosane (44°C), so the droplets begin to melt almost immediately after putting into hot air.

The droplet size histories are analyzed and compared with the characteristics of solid-liquid phase transition in alkanes. It is found that the droplet equivalent diameter increases significantly due to thermal expansion and melting, and after ignition it decreases rapidly. So we can easily determine droplet ignition delay time as its diameter rise duration.

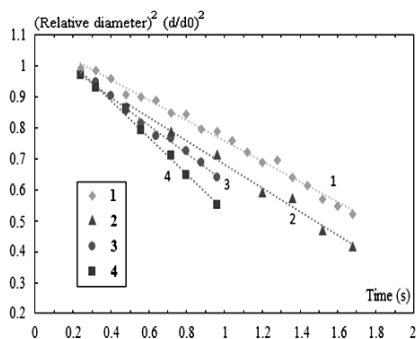


Fig. 2. The effect of dc electric field on burning rate of Octadecane droplet: 1-2. $d_0=1.96$ mm, $E=0$ (1), $E=82$ kV/m (2); 3-4. $d_0=1.64$ mm, $E=0$ (3), $E=82$ kV/m (4).

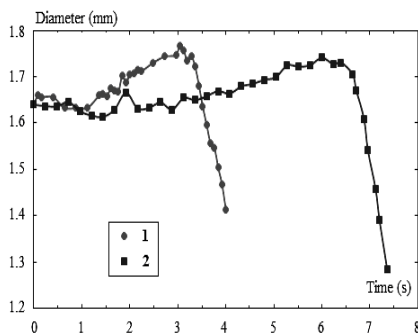


Fig. 3. Octadecane droplet size history: $d_0=1.64$ mm, 1. $E=0$; 2. $E=82$ kV/m, $T_g=720$ K

The melting of Octadecane and Docosane droplets is studied under dc electric field in the range from $33 \div 117$ kV/m. It is found that melting rate decreases distinctly starting with EF strength $E \sim 80$ kV/m (Fig.3). The effect of EF is more pronounced at high gas temperatures, when the melting time is about a few seconds. Also the Quincke effect was observed, namely a solid residue rotation inside melt under electric field.

Conclusions. Combustion of low melting point alkane particles has been studied experimentally under dc electric field in the range $E=33 \div 117$ kV/m. It is found that melting time rises nearly two-fold starting with $E \sim 60$ kV/m. It is found that burning rate constants increase by $10 \div 20$ % under dc electric field $E > 80$ kV/m. This fact is explained by significant rise of radiation heat flow from the flame luminous zone to the droplet surface due to flame deformation. So if an alkane droplet is solid initially (the melting point exceeds ambient gas temperature) its pre-ignition time increases almost two-fold as a result of melting retardation by electric field. This fact should be taken into account when developing devices of electric field assisted combustion.

References

1. *Lawton J. and Weinberg F.J.* Electrical aspects of combustion. Clarendon P. 1969.
2. *Tretyakov P. K. and Tupikin A. V.* Effect of laser radiation and electric field on combustion of hydrocarbons-air mixtures // *Combustion, Explosion, and Shock Waves.* – 2009. – V. 45. – P. 413.
3. *Ilchenko E. P. and Shevchuk V. G.* Role of charged soot grains in combustion of liquid hydrocarbon fuels in electric field// *Ukr. Journal of Physics.* 2005. – V. 50(2). – P.144-150.

4. Зырянов И. А., Решетников С. М., Гребеничиков Л. Т. Особенности фазового перехода в электростатическом поле при горении жидкостей // XIV Минский международный форум по тепло- и массообмену. Минск, 2012. – Т. 2. – Ч. 2. – С. 471-174.
5. Решетников С. М., Решетников И. С., Зырянов И. А. Особенности горения жидких углеводородов в присутствии электростатического поля // Бутлеровские сообщения. 2011. – Т.25, №5. – С.88-95.
6. Young G., Koeck J. J., Conlin N. T., Sell J. L., Risha G. A. Influence of Electric Field on the Burning Behavior of Solid Fuels and Propellants // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2012. – V. 37, № 1. – P. 122–130.
7. Nedybaliuk O. A., Solomenko O. V., Chernyak V. Ya. Peculiarities of Plasma Assisted Stearine Combustion // Physical Review & Research International. 2013. – V.3 (4). – P.522-530

Орловская С. Г., Шкоропато М. С., Каримова Ф. Ф., Калинин В. В.
Горение частиц легкоплавких алканов в электрическом поле

Аннотация

Экспериментально изучено горение частиц легкоплавких алканов (октадекан, докозан) в постоянном электрическом поле. Установлено, что при напряженности поля выше 60 кВ/м время задержки воспламенения существенно возрастает (примерно вдвое) за счет замедления процесса плавления. Константа скорости горения капель увеличивается на 10÷20% в зависимости от начального диаметра при напряженности поля $E > 82$ кВ/м. Интенсификация горения капель алканов при наложении электрического поля обусловлена возрастанием теплового потока из реакционной зоны пламени к поверхности капли вследствие деформации пламени. В результате возрастает период индукции воспламенения частиц легкоплавких алканов, зато уменьшается время горения в постоянном электрическом поле.

Орловська С. Г., Шкоропато М. С., Карімова Ф. Ф., Калінчак В. В.
Горіння частинок легкоплавких алканів в електричному полі

Анотація

Горіння частинок легкоплавких алканів (октадекан, докозан) в постійному електричному полі вивчено експериментально. Встановлено, що час затримки займання зростає майже вдвічі при напруженості поля вище 60 кВ/м внаслідок гальмування процесу плавлення. Константа швидкості горіння крапель збільшується на 10÷20% залежно від початкового діаметру при напруженості поля $E > 82$ кВ/м. Інтенсифікація горіння крапель алканів в електричному полі обумовлено збільшенням теплового потоку із реакційної зони полум'я до поверхні краплі унаслідок деформації факела. В результаті в постійному електричному полі зростає період індукції займання частинок легкоплавких алканів, зате зменшується час горіння.

ГАЗОДИНАМІКА

УДК 532.528, 529.5: 536.423

Ivanitsky G. K.

*Institute of Engineering Thermophysics of NAS Ukraine, Kiev
E-mail: gergey4@gmail.com*

Numerical simulation of droplets deformation and breakup in shearing flows

A mathematical model is presented that describes the deformation of a single drop suspended in another immiscible liquid under shear flow. The deformed droplet is assumed to be in the form of prolate ellipsoid of revolution. The drop deformation is regarded as motion of the centers mass of the half-drops, symmetrical with respect to the drop center. The effects of viscid and capillary forces on the drop deformation accounted for in modeling with the aid of the mechanical Voight's model. A simple criterion for destruction of droplets in shear flows has been obtained. The results of numerical calculations for droplet deformation in shear flows are presented in comparison with experimental data of other authors. It is shown that the model allows the prediction of behavior of deformed drops in shear flows over a wide range of flow regimes and physical parameters of the both liquid phases.

Introduction. The problem of drop deformation and breakup in shear and extensional flow is of academic and practical interest and was attracted close attention over the intervening decades. Drop breakup is important for a wide range of engineering, and biomedical applications including production and processing of emulsions, aerosols, and drug delivery systems. In addition to many of the practical concerns, the study of drop deformation remains a classical example of a free-boundary problem in fluid mechanics. From the theoretical point of view, the problem of deformation of drops is extremely complicated. The equations of motion must be solved for flow inside and outside the drop with boundary conditions on their surfaces, the form of which is a priori unknown, but is defined as part of the solution.

Since Taylor's pioneer work in the 1930s [1], there have many valuable results on the deformation and breakup of single Newtonian drops in well-defined flow fields, Reviews [2-4] give useful summaries on both deformation and breakup studies.

Novel useful results presented in recent works on this topic [5-9] are devoted to the modeling and optimization of the emulsification processes in relation to increasing the production efficiency of monodisperse emulsions.

The physical problem is determined by three dimensionless numbers: the drop Reynolds number $Re = \rho_c GR^2 / \mu_c$, the capillary number $Ca = \mu_c GR / \sigma$, and the viscosity ratio $\lambda = \mu_d / \mu_c$. Here, R is the undeformed drop radius, G is the shear rate, ρ_c is density of the continuous phase, μ_d and μ_c are the dynamic viscosities of dispersed and continuous phases, and σ is the interfacial tension between the liquids.

The criteria for the droplet breakup in shear flows are usually associated with a critical capillary number Ca_{cr} [1-10]. At subcritical capillary numbers ($Ca < Ca_{cr}$) the drop is stabilized in the final shape of prolate ellipsoid. At supercritical capillary numbers ($Ca > Ca_{cr}$) the drop irreversibly stretches and rapidly breaks, forming daughter droplets and smallest fragments. It is known that Ca_{cr} is a complex function of $\lambda = \mu_d / \mu_c$. Both experimental and theoretical studies have focused mainly on the determination of criteria for drop breakup under creeping shear flow conditions ($Ca_{cr} = f(\lambda)$) and size-distribution of drop fragments resulting from breakup at the supercritical flow regime [1, 3-7, 10]. One of the main conclusions from the studies is that the drop breakup becomes difficult when $\lambda \ll 1$ and impossible in laminar shear flow when $\lambda > 4$.

Numerical simulations of the problem are generally based on a boundary integral method, by which the creeping flow equations inside and outside the drop are transformed into a form that only involves quantities at the drop surface [3, 4, 6, 8]. Droplet breakup was also studied with numerical simulations using a free energy lattice Boltzmann method [9]. In spite of the major accomplishments of numerous studies on the drop deformation and break up in shear flows, however, many important qualitative questions so far remain to be answered. In particular, what are the mechanisms for breakup and how do they depend on the system parameters including the degree of deformation of the drop?

Formulation of the problem. One objective of the given study is to examine in detail the time-dependent deformation of a single liquid droplet in shear flows with numerical simulations of the process. The study focuses on a deeper analysis of the critical conditions for the irreversible deformation of droplets, leading to their subsequent destruction. Below, we consider the principles of constructing a mathematical model, which describes the evolution of an initially spherical droplet in shear flow of another liquid over a wide range of flow regimes and physical parameters of the both liquid phases

This model is based on the main points of the previously developed mathematical model [11], which adequately describes the deformation of droplets in non-stationary accelerated liquid and gaseous flows. The basic position of that model is the assumption that at all stages of deformation the drop takes the form of an ellipsoid of revolution. In the model [11], deformation of a droplet was considered as the displacement of the centers of mass of the half-drops, separated by a plane, passing through the center of the drop and orthogonal to the flow velocity direction x . When the centers of the half-drops move along the coordinate x in the direction of the center of the drop, the spherical drop deforms into an oblate ellipsoid, otherwise, into a prolate ellipsoid. These main principles are used in the development of the model of a drop behavior in shear flows,

Let us consider a stationary shear flow of fluid with density ρ_c and viscosity μ_c . The velocity vector of the stream \vec{v} is directed along the coordinate x , where as the velocity change occurs in the direction y , and the velocity gradient

$G = dv_x/dy = \text{const}$. Components of the flow velocity vector: $v_x = G \cdot y$ and $v_y = 0$. A drop, immersed in the liquid, moves with the flow in the direction x with a velocity equal to flow velocity $v_x(y_0)$, where y_0 is the y -coordinate of the drop center. Combining the origin of the Cartesian coordinates with drop center ($x_0 = 0$, $y_0 = 0$), one can consider the motion of the flow only relative to the drop, regarding it as quiescent. For a shear flow the flow velocity field relative to the drop $w_x(y - y_0) = v_x(y) - v_x(y_0)$ is symmetrical with respect to the drop center, and is independent of the position of the drop in the stream.

The stream, flowing around the droplet, causes the total dynamic action on the drop of both inertial and viscous friction forces. Obviously, the distribution of pressure along the drop surface must be symmetrical with respect to the origin (x_0, y_0). The forces F_ζ that act on each half-drop are equal in magnitude but opposite in direction.

The change in the drop shape, caused by the forces F_ζ action, is counteracted by the capillary force F_σ , which tends to return the drop to its initial spherical shape, and also by the dissipative forces of the viscosity of the drop itself F_μ , which are proportional to the rate of deformation. An analogue of this physical model, which takes into account the role of all these factors, is the mechanical Voigt's model, describing the behavior of a visco-elastic body. This model, schematically shown in Fig.1, represents recurrent capillary forces F_σ by action of an elastic spring, and dissipative viscous ones F_μ by a damping element, when both the elements work in parallel. The half-drop mass $m = 2/3\pi R^3 \rho_d$ is assumed to be concentrated in the geometrical center of the half-drop. The droplet deformation is regarded as the motion of the half-drops in the x direction. Figure 2 shows the main parameters of our model.

The deformed drop is considered as an ellipsoid of revolution with major semi-axis a and minor semi-axes $b = \sqrt{R^3/a}$ (Fig.2). As in the base model [11], the degree of drop deformation is determined by the parameter a/R , which is often used in analyzing droplet deformation in shear flows [2,6,7,9]. In some cases it is more convenient to use the conventional definition $D = (a - b)/(a + b)$ which was the proposed by Taylor [1].

When the droplet is stretched in the direction x the y -coordinate of the center of the half-drop is $y_s = y_{s0} = \text{const}$. The distance of the center of mass of each half-drop from the geometrical center of the drop itself is determined by the equation

$$r_s(\tau) = \sqrt{x_s^2(\tau) + y_{s0}^2} = 3a/8. \quad (1)$$

The parameter $r_s(\tau)$ defines the current position of the center of each half-drop. It is not difficult to calculate that r_s is connected with the length of the semi-axis a by the relation $r_s = 3a/8$. For undeformed drop ($a = R$), the position of the center of mass of hemi-sphere is determined by relation $r_{s0} = 3R/8$.

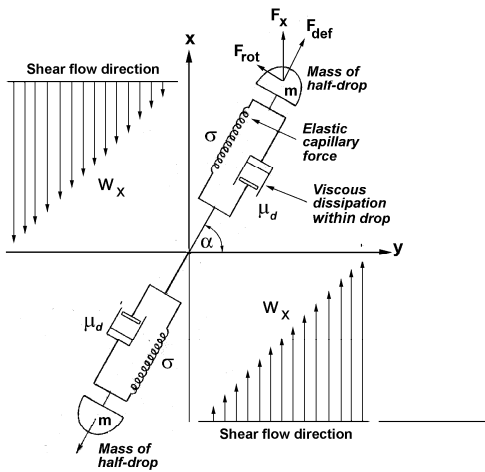


Fig.1

Fig.1. Schematic drawing of the droplet deformation in shear flows in the framework of the Voight's mechanical model for a visco-elastic body.

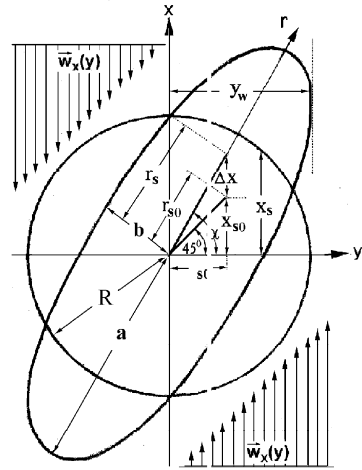


Fig.2

Fig.2. Schematic representation of the position of center of mass of the half-drop r_s and the change in the orientation angle α during the drop shear deformation.

As follows from Eq. (1), the direction \vec{r} never coincide with the flow direction x . The orientation of droplets is usually defined by the angle α between the direction of the vector \vec{r} and the positive direction of the axis y [1-3, 5, 10]. The angle α , shown in Fig.2, is important parameter of the model, because the effectiveness of the particular shear flow in deforming a drop is strongly dependent on drop orientation in the flow.

Both experiment and modeling show [1-4, 6, 7, 9] that infinitesimal deformation of an spherical drop in a simple shear flow occurs in the direction of 45° relative to the flow direction v_x . Hence, the initial coordinates of the center of mass of half-drops $x_{s0} = r_{s0} \cdot \sin 45^\circ = 3\sqrt{2}R/16$ and $y_{s0} = r_{s0} \cdot \cos 45^\circ = 3\sqrt{2}R/16$. As drop elongated, its principal axis a rotates towards the flow direction x . In accordance with Fig.2, the orientation angle α is related to the degree of drop deformation a/R and the position of r_s by the expressions:

$$\alpha = \arctg(x_s/y_{s0}) = \arccos\left(\sqrt{2}(a/R)^{-1}\right) = \left(3\sqrt{2}R/8r_s\right).$$

As noted above, the process of drop deformation is determined by the combined effect of three forces. This are the hydrodynamic force F_ζ , the capillary force F_σ and the viscous force F_μ . Below we consider the influence of each of these forces on the process of deformation of a drop.

Hydrodynamic force action. The force F_ζ that stretches the drop in the direction x is proportional to the drag of the half-drop to the stream, flowing around the droplet, and is determined by the relation $F_\zeta = \bar{\zeta} \cdot \bar{p}_x S_{yz}$. Here, $\bar{\zeta}$ is the drag coefficient averaged over the drop surface, \bar{p}_x is the hydrodynamic pressure averaged over the surface S_{yz} and S_{yz} is the area of the drop projection onto the plane, passing through the center of the drop, and orthogonal to the direction x . This projection is an ellipse with a minor axis b and a major axis y_w , which is described by equation $z = b \cdot \sqrt{1 - y^2/y_w^2}$. Parameter y_w is the distance from the axis x to the plane XZ that contacts the surface of this ellipsoid (Fig.2). At each point of the drop surface the local pressure $p_x(y) = \rho_c w_x^2(y)/2 = \rho_c (G \cdot y)^2/2$. Then the force F_ζ is defined as follows

$$F_\zeta = \int_{S_{yz}} \bar{\zeta} p_x(S_{yz}) \cdot dS_{yz} = \frac{\bar{\zeta} \rho_c G^2 y_w}{2} \int_0^{y_w} 2y^2 z(y) \cdot dy = \frac{\bar{\zeta} \cdot \rho_c \pi b \cdot (y_w)^3 G^2}{8}, \quad (2)$$

where $y_w = a \cdot \left((R/a)^3 \sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha \right)$. The coefficient $\bar{\zeta}$ is valued by the equation

$$\zeta = \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{16}{\text{Re}} + \frac{2,2}{\text{Re}^{0,5}} + 0,6 \right) \cdot \left(\frac{1,5\mu_d + \mu_c}{\mu_d + \mu_c} \right). \quad (3)$$

Reynolds number for shear flows is defined as $\text{Re} = \rho_c GR^2/\mu_c$.

Viscous force action. The effect of viscosity forces on the deformation of droplets streamlined by liquid flow has been analyzed in detail in [11], using the tensor equation for energy dissipation in unit volume of a viscous fluid. An equation had been obtained, which describes the rate of viscous energy dissipation $dE_\mu/d\tau$ as a function of viscosity μ_d , droplet radius R , and velocity gradient ∇v . With reference to the problem at issue, the viscosity force is calculated by the equation

$$F_\mu = \frac{dE_\mu}{dr_s} = \frac{dE_\mu}{d\tau} \frac{dr_s}{d\tau} = \frac{4\pi R^3 \mu_{eff}}{r_s^2} \cdot \frac{dr_s}{d\tau}. \quad (4)$$

Here $\mu_{eff} = \mu_d + 0.6\mu_c$ is the effective viscosity, which takes into account the contribution of the attached mass of the continuous phase, adjacent to the drop surface, into the viscous force actions [11].

Capillary force action. The capillary force F_σ is considered as the ratio of the surface energy increment $dE_s = \sigma \cdot dS$ caused by drop deformation, to the displacement of the center of mass of the half-drop dr_s . ($F_\sigma = dE_s/dr_s = \sigma \cdot dS/dr_s$). The analysis, carried out in [11], shows that when the spherical droplet is deformed into the shape of an oblate or elongated ellipsoid, the capillary force F_σ is determined

from equations:

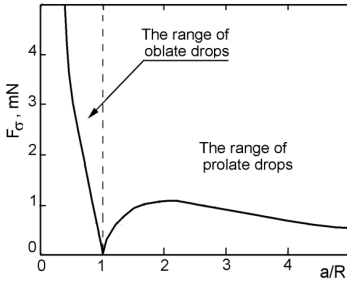


Fig.3. The characteristic change in the capillary force F_σ during the droplet transformation into oblate (left branch) and into prolate (right branch) ellipsoid.

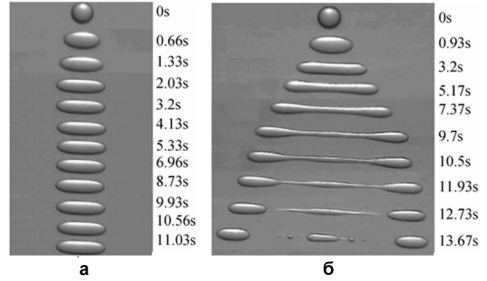


Fig.4. The photos of sequence of droplet deformation and break-up in shear flow at subcritical (a) and supercritical capillary numbers (b), according to the data of [7].

$$F_\sigma = \sigma \frac{dS}{dr_s} = \frac{16\pi a\sigma}{3} \left[\left(\frac{R}{a}\right)^3 - \frac{1-0,25 \cdot (a/R)^3}{e^3} \cdot \ln\left(\frac{1+e}{1-e}\right) + \frac{1,5}{e^2} \right] \quad (5a)$$

for oblate ellipsoid, and

$$F_\sigma = \sigma \frac{dS}{dr_s} = \frac{16\pi R^3\sigma}{3a^2} \left[\frac{0,5 \cdot (R/a)^{3/2} (1-4 \cdot (R/a)^3) \cdot \arcsin e}{e^3} + \frac{1,5}{e^2} - 1 \right]. \quad (5b)$$

for prolate ellipsoid, where $e = \sqrt{1-b^2/a^2} = \sqrt{1-R^3/a^3}$ is eccentricity of an ellipse with half-axes a and b .

Criteria for droplet destruction. In the investigations of droplet behavior in shear flows the most difficult and least developed question is the justification of criterion for the transition from the subcritical deformation mode, when the drop stabilizes in the finite form of prolate ellipsoid, to the supercritical mode, when an irreversible elongation of the droplet occurs, resulting in its destruction. As has been specified above, this transition is customary associated with the critical capillary number Ca_{cr} , which is a very complex and analytically not described function of viscosity ratio λ and Reynolds number.

Within the framework of this model, a simple criterion for the destruction of droplets in shear flows has been obtained.

The dependence of the capillary force on the degree of drop deformation a/R , which has been calculated from the equations (5a) and (5b), is shown in Fig.3.

The data presented reveal an important, previously unknown feature of the capillary force influence on the drop deformation, when $a/R > 1$. From Fig.3 it can be observed that, irrespective of the physical properties of both liquids, dependence $F_\sigma = f(a/R)$ for elongated drops has a maximum at the strictly determined value $(a/R)_{cr} = 2,2$, which can be considered as a physical constant. Exceeding this critical value must necessarily lead to irreversible deformation and the subsequent destruc-

tion of the excessively elongated drop even after stopping the dynamic action of the flow [3].

The obtained result convincingly explains the mechanism of the so-called "burst", which denotes the flow conditions, corresponding to the onset of rapid continuous elongation of a droplet. This effect was first observed in the Taylor experiments [1] and was subsequently recorded by other researchers [2-4, 7, 10]. It should be noted that the critical value of the above Taylor deformation parameter D corresponds to $D_{cr} = 0.53$.

As an illustration, Fig.4 shows photographs of dimethicone droplets during their successive expansion in the shear creeping flow of castor oil in the subcritical ($Ca = 0.98Ca_{cr}$) (a) and the supercritical ($Ca = 1.01Ca_{cr}$) flow regime (b), according to the data of [7]. It can be seen from the photos in Fig.4a that the shape of the stabilized drop corresponds to $a/R \approx 2.2$. It should be noted that the analyses of other photographs and graphical data on droplet deformation, given in works of various researcher, also indicates that the shape of droplets, stabilized in the supercritical mode at Ca close to Ca_{cr} , corresponds to $a/R = 2.0 \div 2.3$ [2, 6, 7, 9] or $D = 0.5 \div 0.55$ [3-5, 10].

Drop deformation equations. The current shape of a drop during it stretching depends both on the elongation parameter $r_s(\tau)$ and orientation angle $\alpha(\tau)$. Therefore, the problem of drop evolution is expedient to solve in the polar coordinate system (r, α) . The deformation of a drop in shear flows is determined by the displacement of r_s under the combined action of the above forces. The equation of motion of the center of mass of the half-drop has the form

$$m \cdot \frac{d^2 r_s}{d\tau^2} = F_\mu + F_\sigma + F_\zeta = C_\mu \cdot \frac{dr_s}{d\tau} + C_\sigma \cdot r_s + C_\zeta. \quad (6)$$

The values C_μ , C_σ , and C_ζ , are defined, respectively, from equations (4), (5) and (2), taking into account that, in accordance with Eq. (1), $r_s(\tau) = 3a(\tau)/8$. The equation (6) is solved with the following initial conditions: $r_s(0) = 3R/8$, $(dr_s/d\tau)_{\tau=0} = 0$.

The change of the orientation angle $\alpha = f(\tau)$ is determined by the equation

$$\alpha = \arccos\left(\left(\sqrt{2} \cdot a/R\right)^{-1}\right) = \left(3\sqrt{2}R/8r_s\right), \quad (7)$$

which is solved jointly with equation (6) with the initial condition $\alpha(0) = 45^\circ$.

Eqs. (6) and (7) are the basic equations for the mathematical model considered here. Unlike the most existing models, this rather simple model allows the prediction of behavior of deformed drops both in creeping ($Re_\beta \ll 1$) and inertial ($Re_\beta = 0,01 \div 100$) shear flows with no adjustable parameters and additional assumptions. This study is limited to modeling the droplets deformation in the region ($\lambda \leq 1$).

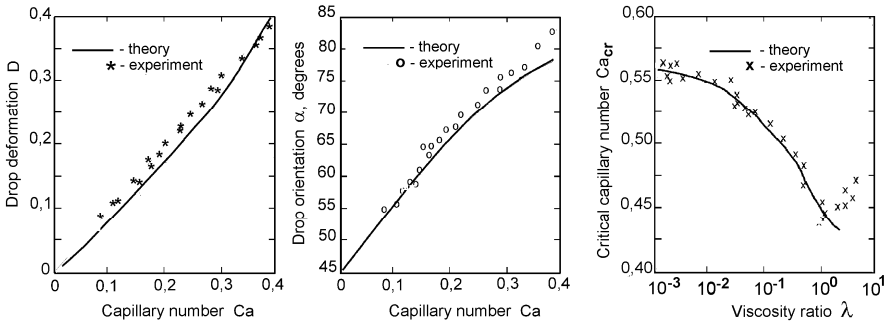


Fig.5. Dependences of drop deformation D (a) and orientation angle α (b) on the capillary number Ca (at $\lambda = 0,08$), as well as dependence $Ca_{cr} = f(\lambda)$ for low viscosity ratios ($\lambda < 1$). Quantitative comparison of the simulation results (solid curve) with experimental data of Torza at al. [10] (points) for $R=0.3$ mm, $\sigma=4.1$ mN/m.

Results and analysis. Below, we discuss the results of numerical calculations for various regimes of flow around a liquid drop. A comparison is made with the known experimental data of other authors on the deformation of droplets in shear flows.

To verify the reliability of the above model a computational experiment was carried out that reproduced the conditions of the experiments, performed by Torca et al. [10]. In those experiments, deformation of castor oil drops ($R = 0.15 \div 0.8$ mm) in creeping shear flows ($Re < 0.001$, $G = 0.1 \div 5$ s⁻¹) of organic liquids was investigated. During each experiment, a change in the shape of the drop was recorded on the film, and its deformation degree was represented by the parameter $D = (a - b)/(a + b)$. The orientation angles α were also determined. When comparing those experimental regimes were picked, for which the viscosity ratio values $\lambda < 1$ have been used.

Figs 5a,b show a comparison of the experimental and theoretical dependencies $D = f(Ca)$ и $\alpha = f(Ca)$ for one of the regimes. It seen that the experimental points lie reasonably close to the theoretical lines. The model with good accuracy predicts the changes both in the deformation degree D and the orientation angle α with increasing the capillary number Ca in the indicated range of its variation. This range ($Ca < 0.4$) refers to the subcritical flow regime ($Ca < Ca_{cr}$), and so the values D , shown in Fig 5a, below the deformation critical value $D_{cr} = 0.53$.

Those studies had focused primarily on relating the critical capillary number Ca_{cr} and viscosity ratio λ . There was found that for all the systems studied the dependence $Ca_{cr} = f(\lambda)$ has a minimum in the region $0.3 \div 0.9$ [10]. In their experiments the critical number Ca_{cr} was evaluated as the arithmetic average of a highest subcritical Ca , when the drop does not still break and attains a steady state, and a lowest supercritical Ca , for which the drop breaks into fragments. In our model, the critical capillary number $Ca_{cr} = \mu_c G_{cr} R / \sigma$ is calculated from Eq.(6) for given values of R , μ_c and σ , as a some value $Ca = f(G)$, for which the condition $a/R = (a/R)_{cr} = 2,2$ is

satisfied at a certain $G = G_{cr}$. Figure 5c shows the experimental [10] and calculated dependences $Ca_{cr} = f(\lambda)$. The results calculated, using the model, are in good agreement with experiment in the range of values λ , for which the accepted assumptions $\lambda < 1$ are valid.

The paper [10] does not give quantitative data on the time of stabilization of the deformed drop shape or the onset of the "drop burst" moment. It was previously established that in carrying out this type of research, a value G^{-1} should be used as the base temporal scale [2-4, 10]. For the interval of shear rates G , used in [10] (where $0.1 \div 5 \text{ s}^{-1}$), this corresponds exactly to the time scale of seconds.

To assess the ability of this model to describe shear deformation in the wider range of shear rates G , special numerical investigations were performed. The objectives of these investigations were to compare the droplet behavior in the creeping and inertial shear flow regimes, as well as to verify the validity of the assumption that the parameter G^{-1} can be used as a base temporal scale not only for the Stokes flows around the droplet, but also for the inertial ones.

The choice of model systems was determined by the possibility of varying, to a certain extent, the physical parameters of both the phases (ρ_d , ρ_c , μ_d , μ_c , σ) with keeping the condition that $\lambda < 1$. The following systems were investigated:

1. Water drops in motor oil ($\rho_d = 10^3 \text{ kg/m}^3$, $\rho_c = 0.8 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, $\mu_c = 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $\mu_d = 200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $\sigma = 29 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$, $\lambda = 0,005$, $R = 1 \text{ mm}$).

2. Toluene drop in water ($\rho_d = 0.8 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, $\rho_c = 10^3 \text{ kg/m}^3$, $\mu_d = 0.6 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $\mu_c = 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $\sigma = 35 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$, $\lambda = 0,6$, $R = 1 \text{ mm}$).

For both the systems, drop deformations were considered with a gradual increasing the shear rate G , up to an irreversible "burst" extension of the droplet, leading to its destruction. The kinetics of deformation of a drop was determined by the dependences $a/R = f(\tau)$ and $\alpha = f(\tau)$.

The results of the calculation, in the form of kinetic dependencies $a/R = f(\tau)$ and $\alpha = f(\tau)$, are presented in Figs. 6a,b (system 1) and Figs. 7a,b (system 2).

In all cases, an increase in the shear rate G necessarily leads to the burst elongation of the drop. The results of the modeling show that this is indeed a "burst" effect, since an insignificant increase in G (of the order of 0.01%) drastically changes the droplet deformation regime (Fig. 6a).

The peculiarity of drop deformation depends qualitatively on the value of Reynolds number. In Fig. 6a,b, where the continuous phase is high viscous motor oil, the hydrodynamic action of the flow on the drop surface is not the inertial, but rather viscous effect ($Re < 0.4$). The stretching of droplets at low shear rates ($G < G_{cr}$) proceeds monotonically, so does their irreversible elongation at $G > G_{cr}$.

In Figures 7a,b, where continuous phase is low-viscous water, the strictly inertial flow regime (700) is realized. This mode is characterized by the presence of damped oscillations of the droplet shape as it stabilizes. Simultaneously with the oscillations of the shape, the oscillations of the drop orientation also occur.

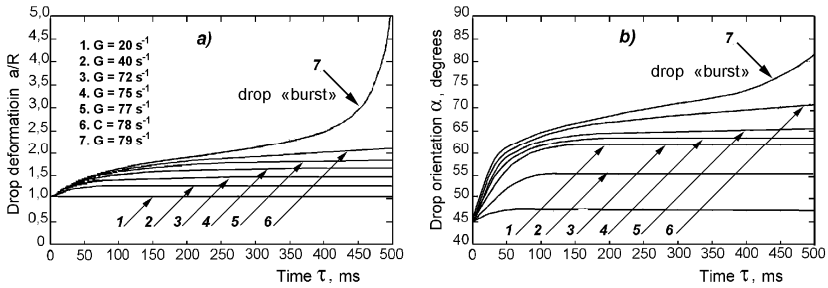


Fig.6. Change in the deformation degree a/R (a) and in the orientation angle α (b) during deformation of water droplets in inertial shear flow of motor oil at different values of the shear rate G . Operation parameters: $\rho_d = 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\rho_c = 0,8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\mu_d = 1 \text{ мПа}\cdot\text{с}$, $\mu_c = 200 \text{ мПа}\cdot\text{с}$, $\sigma = 29 \text{ мН/м}$, $R = 1 \text{ мм}$, $Ca_{cr} = 0,545$; $\lambda = 0,005$.

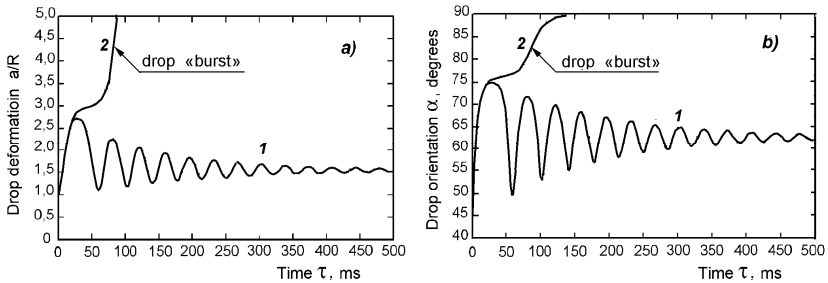


Fig.7. Change in the deformation degree (a) and in the orientation angle α (b) during deformation of toluene droplets in inertial shear flow of water. 1 – subcritical regime ($Ca < Ca_{cr}$): $G = 938,0 \text{ s}^{-1}$; 2 – supercritical regime ($Ca > Ca_{cr}$): $G = 938,5 \text{ s}^{-1}$. Operation parameters: $R = 1 \text{ мм}$. $\rho_d = 0,8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\rho_c = 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\mu_d = 0,6 \text{ мПа}\cdot\text{с}$, $\mu_c = 1 \text{ мПа}\cdot\text{с}$, $\sigma = 40 \text{ мН/м}$, $Ca_{cr} = 0,011$; $\lambda = 0,6$.

Obviously, the physical nature of oscillations in the shape and orientation of low-viscosity liquid droplets in inertial shear flows requires special discussion.

It will be noted that up to present neither experiments nor simulations have been reported for the case of the time-depended drop deformation in inertial shear flows.

According to some researchers, inertia can change the initial stages of droplet deformation [9]. Besides, in the inertial regime, drop deformation occurs under the action of pressure fluctuations, created by the irregular velocity of the fluid [2, 3, 6, 8].

Consideration of the dynamic transition between the initial and final stages of droplet destruction in supercritical shear flows is not included in the tasks of this study.

Conclusion. The results of the analysis confirm the reliability of the model and the validity of the physical provisions used in its development. The model is able to predict the character of droplet deformation and the conditions of their destruction in

shear flows with known regime parameters with a greater degree of accuracy than existing empirical relationships. The results of the present study can find industrial applications, such as in creation and processing of emulsions and liquid-liquid dispersions. Knowledge of the conditions, when this breakup mechanism occurs, may improve the efficiency of production of monodisperse emulsion.

References:

1. *Taylor G.I.* The formation of emulsions in definable fields of flow. // Proc. Royal. Soc. London, Ser.A.–1934.–Vol.146, P.501–523.
2. *Bentley B.J., Leal L.G.* An experimental investigation of drop break-up in two-dimension stationary flow. // J.Fluid Mech.–1986.–V.167, P.241–283.
3. *Stone H.A.* Dynamics of drop deformation and breakup in time-dependent flows at low Reynolds numbers. –Pasadena, California.–1988.–359 p.
4. *de Bruijn R.A.* Deformation and breakup of drops in simple shear flows. –Tech. University of Eindhoven.–1989. 274 p.
5. *Wannaborworn S., Mackley M.R., Renardy Y.* Experimental observation and matching numerical simulation for the deformation and breakup of immiscible drops in oscillatory shear. // J. Rheol.–2002.–Vol.46 (5), September/October.–P.1279-1293.
6. *Cristinia V., Guido S., Alfani A., Bławdziewicz J., Loewenberg M.* Drop breakup and fragment size distribution in shear flow. // J. Rheol.–2003.–Vol 47(5), September/October.–P.1283-1298.
7. *Lin Changzhi, Guo Liejin* Experimental study of drop deformation and breakup in simple shear flows. // Chin. Jour. Chem. Eng.–2007, Vol.1, N.5.–P.1–5.
8. *Tcholakova Sl., Lesov I., Golemanov K., Denkov N.D., Judat S., Engel R, Danner T.* Efficient emulsification of viscous oils at high drop volume fraction. // Langmuir.– 2011. –V.27, P.14783–14796
9. *Komrakova A., Shardt O., Eskin D., Derksen J.* Lattice Boltzmann simulations of drop deformation and breakup in shear flow. // Int. J. Multiphase Flow.–2014.– Vol.59, P.24–43.
10. *Torza S., Cox R.G., Mason S.G.* Particle motions in sheared suspensions. XXVII. Transient and steady deformation and burst of liquid drops. //J. Colloid Interface Sci.–1972.–Vol.38, P.395–411.
11. *Іваницький Г. К.* Моделирование процессов деформирования и дробления капель при движении в жидкости // Промышленная теплотехника.–1997.– Т.19, №1.–С.8–16.

Иваницкий Г. К.

Численное моделирование деформации и дробления капель в сдвиговых течениях

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены принципы построения модели, описывающей деформацию капель в сдвиговых потоках, в инерционном и в стоковском режимах течения, в широком интервале режимных параметров процесса. Модель базируется на допущении, что деформируемая капля имеет форму вытянутого эллипсоида вращения. Обсуждается роль основных факторов, определяющих эволюцию капли в потоке под действием сдвиговых напряжений. Установлен критерий начала перехода к необратимому удлинению капли, приводящему к ее разрушению. Приведены результаты численных расчетов сдвиговой деформации капли при различных физических и режимных параметрах в сравнении с экспериментальными данными других авторов.

Иваницький Г. К.

Чисельне моделювання деформації і руйнування краплин в зсувних течіях

АНОТАЦІЯ

Розглянуто математичну модель, що описує деформацію крапель в зсувних потоках у широкому діапазоні зміни режимів течії та фізичних параметрів обох рідких фаз. Модель базується на припущенні, що деформована краплина має форму витягнутого еліпсоїда обертання. Деформація краплі розглядається як переміщення центрів маси напівкрапель, симетричних по відношенню до центру краплі. Вплив в'язких і капілярних сил на деформацію краплі розглянуто із застосуванням моделі Фойхта для в'язко пружних середовищ. Отримано простий критерій початку руйнування краплини у зсувних течіях. Наведено результати чисельних розрахунків зсувної деформації краплі при різних фізичних і режимних параметрах в порівнянні з експериментальними даними інших авторів.

ЕЛЕКТРОФІЗИКА

УДК: 621.791; 628.511.4; 537.2

Эннан А. А., Опря М. В., Киро С. А., Вишняков В. И.

*Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека, г. Одесса
E-mail: serkiro1955@gmail.com*

О новых возможностях электростатического улавливания твердой составляющей сварочного аэрозоля

Рассмотрено электростатическое осаждение заряженных частиц твердой составляющей сварочного аэрозоля на сетчатом электроде, расположенном перпендикулярно потоку газовой смеси. Продемонстрировано формирование автофильтрующего слоя на сетчатом электроде и влияние направления наведенного электрического поля на аэродинамическое сопротивление слоя.

Введение. Защита сварщиков, рабочих смежных профессий и окружающей среды от воздействия твердой составляющей сварочного аэрозоля (ТССА) – токсичных субмикронных ($d \leq 0.5 \mu\text{м}$) аеродисперсных частиц, является важной социально-экономической задачей сварочного производства. В последние 20 – 25 лет уже во многих странах, в том числе Украине, для улучшения условий труда в сборочно-сварочных цехах используют передвижные и переносные малогабаритные фильтровентиляционные установки, принцип действия которых основан на механической фильтрации или электростатическом улавливании предварительно заряженных частиц [1, 2]. Механическая фильтрация – достаточно эффективный ($\eta \geq 99\%$) метод очистки воздуха от ТССА. Недостатки фильтрации – высокое аэродинамическое сопротивление и быстрое забивание фильтрующего материала ТССА [1]. Электростатическое улавливание аеродисперсных частиц менее эффективный процесс: малогабаритные двузонные электрофильтры при незначительном аэродинамическом сопротивлении улавливают $\sim 99\%$ частиц размером $d \geq 1 \div 2 \mu\text{м}$ и $\eta \leq 80 = 14$ в случае субмикронных частиц [3-5].

Как показано [6], увеличение эффективности осаждения субмикронных частиц может быть достигнуто, если в двузонном электрофильтре осадительные электроды, расположенные параллельно потоку газовой смеси (ГВС), заменить на перфорированные осадительные электроды, установленные перпендикулярно потоку ГВС. Благодаря этому заряженные частицы сами приближаются к осадительным электродам, а не движутся параллельно и вероятность их электростатического улавливания увеличивается. Аналогичный вариант двузонного электрофильтра, в котором применяются сетчатые осадительные электроды, расположенные перпендикулярно потоку ГВС, предложен в [7].

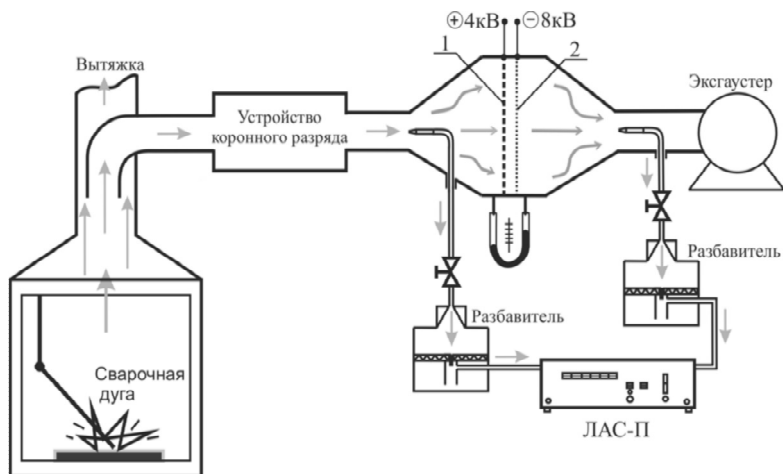


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 - перфорированный электрод; 2 – сетчатый электрод

Увеличение эффективности улавливания ТССА $\eta \geq 96\%$ достигается в результате фильтрации субмикронных частиц через слой осадка, образующийся на сетчатом электроде.

Настоящая работа посвящена формированию автофильтрующего слоя ТССА на сетчатом электроде, расположенном перпендикулярно потоку ГВС, а также влиянию направления наведённого электрического поля на аэродинамическое сопротивление слоя.

Экспериментальная установка. На рис.1 показана принципиальная схема экспериментальной установки. Сварка электродами диаметром 3мм с рутиловым покрытием (АНО-4) проводилась в сварочной камере постоянным током обратной полярности ($I=140\text{A}$, $U=33\text{V}$). ГВС, содержащая частицы ТССА, с объемным расходом $18\text{ м}^3/\text{час}$ поступала из сварочной камеры сначала в устройство униполярной зарядки, где происходила зарядка частиц в поле положительного коронного разряда (ток коронного разряда $I_k=400\text{мкА}$, потенциал коронирующего электрода $U_k=+5.8\text{кВ}$), а затем в макет осадительной зоны электрофильтра. В макете перпендикулярно потоку ГВС размещались электроды площадью $S=0.03\text{м}^2$: перфорированный (ПЭ) с диаметром отверстий 5 мм, живым сечением 46.3% и сетчатый (СЭ) из нержавеющей стали с квадратными ячейками. Для исследования процесса формирования автофильтрующего слоя ТССА использовались сетчатые электроды с размером ячеек 50 и 140 мкм (диаметр проволок 36 и 90 мкм, живое сечение 34 и 37%, соответственно).

Коэффициент проскока (K) частиц через СЭ определяли с помощью лазерного аэрозольного спектрометра ЛАС-П [8], обеспечив измерение счетной концентрации частиц ТССА размером более 0.15 мкм на входе (N_0) и выходе

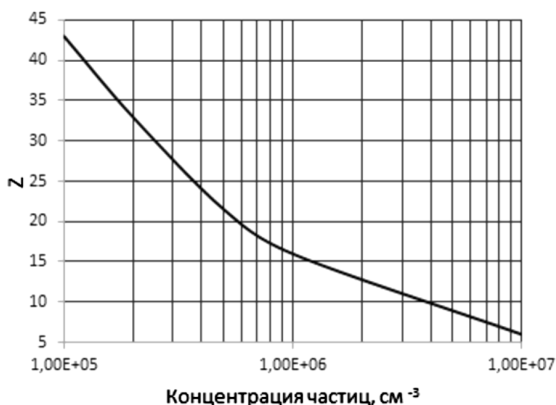


Рис. 2. Зависимость заряда (в элементарных зарядах) частицы ТССА диаметром 0.24 мкм от концентрации частиц в ГВС: $I_k = 400$ мкм, $U_k = +5.8$ кВ, $Q = 18$ м³/час.

(N) макета осадительной зоны электрофильтра – $K = N / N_0$. ИзокINETический отбор проб ГВС проводился заземленными пробоотборными трубками с расходом 1л/мин. Максимальная относительная погрешность при определении размера частиц и их счетной концентрации не превышает 5% и 10%, соответственно, при их концентрации в пробе $\leq 2 \cdot 10^3$ см⁻³. Типичные значения N_0 в пробах $\sim 2 \cdot 10^5$ см⁻³. Поэтому, использовались аэрозольные разбавители с коэффициентом разбавления 150 на входе и 50 на выходе макета осадительной зоны электрофильтра (рис.1). В разбавителях применялись аэрозольные фильтры, снаряженные тканью Петрянова (ФПП) с эффективностью улавливания не менее 99,97% для частиц диаметром 0.15-0.2мкм. Аэродинамическое сопротивление ($\Delta P_{CЭ}$) измеряли U-образным манометром, а удельную запыленность СЭ $G_{CЭ} = \Delta m / S$ (где, Δm – масса осадка ТССА) - путем взвешивания СЭ на электронных аналитических весах WPA-120С (точность 10^{-3} г).

Для предотвращения электростатического осаждения положительно заряженных частиц ТССА на ПЭ подавался положительный потенциал $U_{ПЭ} = +4$ кВ (коэффициент проскока частиц через ПЭ превышал 0.99). На СЭ подавался отрицательный потенциал $U_{CЭ} = -8$ кВ. Средняя напряженность электрического поля в межэлектродном пространстве составляла $E = 5$ кВ/см, что соответствует типичному значению напряженности поля в зоне осаждения малогабаритных двузонных электрофильтров.

Конструкция устройства униполярной зарядки частиц ТССА, и методика определения зарядов частиц подробно рассмотрены в [9]. Аппроксимацией данных измерений зарядов частиц ТССА были получены следующие эмпирические уравнения:

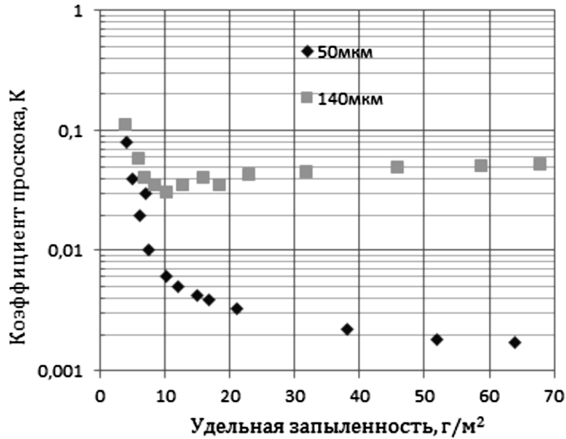


Рис. 3. Зависимость коэффициента проскока (K) от удельной запыленности СЭ ($G_{CЭ}$): $n_p = 2 \times 10^5 \text{ см}^{-3}$, $E = 5 \text{ кВ/см}$, $U_k = +5,8 \text{ кВ}$, $I_k = 400 \text{ мкА}$, $Q = 18 \text{ м}^3/\text{час}$.

$$n_i = \frac{1.35 \cdot 10^7 I_k}{U_k - 1.245 U_k^{0.83}}$$

$$z = 0.6d \sqrt{\frac{n_i}{n_p}} \operatorname{th} \left(7.5 \cdot 10^{-4} d \sqrt{\frac{n_i n_p}{Q}} \right)$$

где: n_i – средняя концентрация ионов ($1/\text{см}^3$); I_k – ток коронного разряда (мкА); U_k – потенциал коронирующего электрода (кВ); z – число элементарных зарядов, приобретаемых частицей ТССА; d – диаметр частицы (мкм); n_p – счетная концентрация частиц в ГВС ($1/\text{см}^3$); Q – объемный расход ГВС ($\text{см}^3/\text{с}$).

На рис. 2 представлена зависимость величины заряда z (в элементарных зарядах), приобретаемого частицей $d = 0.24$ мкм (средний диаметр частиц ТССА [10]) в устройстве униполярной зарядки [9], от концентрации частиц в ГВС.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Судя по представленным на рис.3 данным, коэффициент проскока положительно заряженных частиц ТССА через СЭ существенно зависит от его удельной запыленности $G_{CЭ}$. За счет микровыступов, образующихся из первоначально осевших частиц, увеличивается общая поверхность осаждения и коэффициент проскока ТССА уменьшается. Первоначально электростатическое осаждение частиц происходит на проволоках СЭ внутри ячеек. При этом формируется рыхлая дендритообразная структура осадка так, что при $G_{CЭ} < 8 \text{ г/м}^2$ зависимость K от размера ячеек слабая, что обусловлено практически одинаковым живым сечением СЭ с квадратными ячейками.

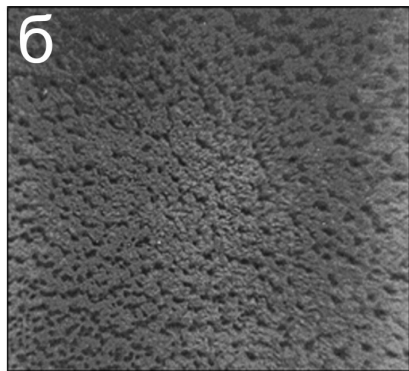
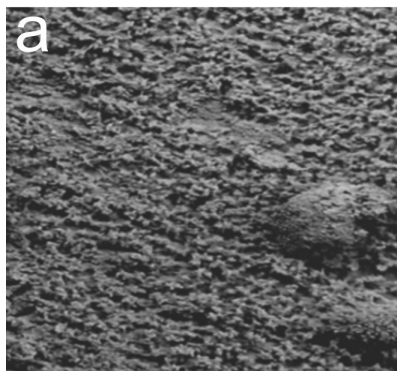


Рис. 4. Вид слоя ТССА, образующегося на СЭ с размером ячейки 50мкм (а) и 140мкм (б)

По мере заполнения ячеек $G_{CЭ} > 10 \text{ г/м}^2$ на фронтальной поверхности СЭ с размером ячеек 50 мкм формируется автофильтрующий слой ТССА с эффективностью улавливания более 99.5% (рис.3). На фотографии автофильтрующего слоя отчетливо видны неоднородности и ветвистые образования типа дендритов (рис.4а). На фронтальной поверхности СЭ с ячейкой 140 мкм автофильтрующий слой ТССА не образуется, и проскок частиц слабо зависит от $G_{CЭ}$. Аэродинамическая сила, действующая на частицы/дендриты в центре ячейки превосходит силу аутогезии, характеризующую взаимодействие частиц/дендритов между собой, как следствие, в слое осадка образуются прямые каналы диаметром в десятки микрон (рис. 4б)

Аэродинамическое сопротивление СЭ с ячейкой 50 мкм зависит от удельной запыленности и пористости автофильтрующего слоя осадка (рис. 5) При приближении к слою электростатическая ($F_E = ezE$) и аэродинамическая ($F_A \sim V_{ГВС}^2 d^2$) силы, действующие на частицу направлены к СЭ, поэтому по мере увеличения толщины слоя происходит его уплотнение, уменьшается пористость и наблюдается степенная аппроксимационная зависимость $\Delta P_{CЭ} \sim G_{CЭ}^4$. Аэродинамическое сопротивление СЭ с размером ячеек 140 мкм приблизительно в три раза меньше, слабо зависит от удельной запыленности - $\Delta P_{CЭ} \sim \sqrt{G_{CЭ}}$ и определяется числом и диаметром каналов, образующихся в слое ТССА.

После образования автофильтрующего слоя на СЭ с размером ячеек 50 мкм $\Delta P_{CЭ}$ можно регулировать путем изменения направления и напряженности электрического поля в межэлектродном пространстве. Например, при изменении полярности потенциалов электродов на $U_{ПЭ} = -4 \text{ кВ}$, $U_{CЭ} = +8 \text{ кВ}$, сила F_E , действующая на положительно заряженные частицы, будет направлена противоположно скорости ГВС (тормозящее электрическое поле). В результате уменьшается скорость движения частиц в межэлектродном пространстве, глубина их внедрения в слой, в процессе инерционного осаждения частицы испытывают отталкивающее действие уже находящихся на слое частиц, как следствие, уменьшается число и площадь контактов частиц друг с другом в осадке.

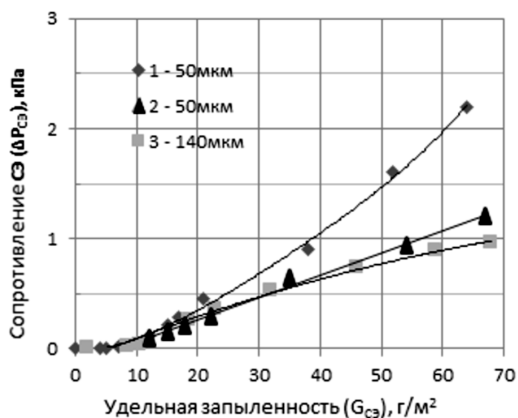


Рис. 5. Зависимость аэродинамического сопротивления СЭ (ΔP_{C3}) от удельной запыленности G_{C3} ($n_p = 2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$, $U_k = +5.8 \text{ кВ}$, $I_k = 400 \text{ мкА}$, $Q = 18 \text{ м}^3/\text{час}$):

1) $E = 5 \text{ кВ/см}$, 2) $E = -5 \text{ кВ/см}$, 3) $E = 5 \text{ кВ/см}$; кривые – аппроксимационные зависимости

При этом происходит увеличение пористости слоя и наблюдается линейная аппроксимационная зависимость - $\Delta P_{C3} \sim G_{C3}$ (рис.5). Следует также отметить, что рыхлый слой ТССА легко удаляется и обеспечивает регенерацию СЭ до начального аэродинамического сопротивления.

Вывод. Полученные результаты показывают, что малогабаритные двузонные электрофильтры с сетчатым осадительным электродом, расположенном перпендикулярно потоку ГВС, могут обеспечить высокую ($\eta \geq 99.5\%$) эффективность улавливания субмикронных частиц ТССА при сравнительно низком аэродинамическом сопротивлении ($\Delta P < 1 \div 1.5 \text{ кПа}$). На этой основе открывается возможность разработки нового поколения высокоэффективных малогабаритных двузонных электрофильтров очистки воздуха от сварочного аэрозоля, сочетающих элементы технологий механической фильтрации и электростатического улавливания.

Литература:

1. Эннан А.А. Физико–химические основы улавливания, нейтрализации и утилизации сварочных аэрозолей // Тр.1-ой Междунар.науч.-практ.конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве» (г. Одесса, 11-13 сентября 2002 г.). – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 10–37.
2. Гримитлин М.И. Состояние и перспективы развития отечественного вентиляционного оборудования для сварочного производства // Тр.1-ой Междунар.науч.-практ.конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в

сварочном производстве» (г. Одесса, 11-13 сентября 2002 г.). – Одесса: Астропринт, 2002. – С. 64–79.

3. *Hinds W.C. Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles* / Hinds W.C. – NY: John Wiley & Sons. 1999. – 504 p.

4. *A. Jaworek, A. Krupa, T. Czech* Modern electrostatic devices and methods for exhaust gas cleaning. A brief review. *Journal of Electrostatics* 65 (2007) 133–155.

5. *A. Jaworek, A. Krupa, K. Adamiak* Dust particles removal in novel type two-stage electrostatic precipitator, *Electrostatics* 2003, Inst. Phys. Conf. Series No.178, 2003, pp. 343–348.

6. *Vincent J. H.* Particle dynamics in a grid-type electrostatic precipitator // *Chemical Engineering Science*. – 1977. – V. 32. – P. 1077-1082.

7. *Електрофільтр*: пат. 15741 Україна: МПК В03С 3/04. / Еннан А.А., Опря М.В., Кіро С.А. – № 200600378; заявл. 16.01.06; опубл. 17.07.06, Бюл. № 7, 2006. – Зс.: кресл.

8. *Лазерный аэрозольный спектрометр (ЛАС-П)*. Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л. Я. Карпова. – 2010. - модель 9814.290.000.

9. *Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Oprya M.V., Ennan A.A.* Charge distribution of welding fume particles after charging by the corona ionizer // *Journal of Aerosol Science*. – 2016. – V. 94. – P. 9-21.

10. *Ennan A.A., Kiro S.A., Oprya M.V., Vishnyakov V.I.* Particle size distribution of welding fume and its dependency on conditions of shielded metal arc welding. // *Journal of Aerosol Science*. – 2013. – V. 64. – P.103-110.

Ennan A. A., Oprya M. V., Kiro S. A., Vishnyakov V. I.

Про нові можливості електростатичного уловлювання твердої складової зварювального аерозолію

АНОТАЦІЯ

Розглянуто електростатичне осадження заряджених частинок твердої складової зварювального аерозолію на сітчастому електроді, розташованому перпендикулярно потоку газоповітряної суміші. Продемонстровано формування автофільтруючого шару на сітчастому електроді і вплив напрямку наведеного електричного поля на аеродинамічний опір шару.

Ennan A. A., Oprya M. V., Kiro S. A., Vishnyakov V. I.

On new possibilities of the welding fume electrostatic trapping

SUMMARY

Charged welding fume particles electrostatic precipitation on the mesh electrode, which is located perpendicular to the gas-air mixture flow, is studied. The formation of the welding fume particles auto-filtering layer on the mesh electrode and the influence of the induced electric field direction on the layer pressure drop are demonstrated.

ФІЗИКА АЕРОЗОЛІВ

УДК: 621.791; 533.9

Вишняков В. И., Киро С. А., Опря М. В., Эннан А. А.

*Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека, г. Одесса
E-mail: serkiro1955@gmail.com*

Влияние защитного газа на распределение частиц сварочного аэрозоля по размерам.

Рассмотрено влияние температуры и расхода защитного газа на дисперсный состав частиц сварочного аэрозоля, образующихся при дуговой сварке металлов в защитном газе. Показаны зависимости бимодального распределения частиц по размеру от температуры в диапазоне от 300 до 600К и расхода защитного газа (CO₂) в диапазоне от 6 до 12 л/мин. Увеличение температуры защитного газа приводит к перераспределению конденсированного вещества между модами распределения и укрупнению ингаляционных частиц сварочного аэрозоля

Введение. Дуговая сварка в защитном газе плавящимся электродом широко используется не только при механизированной, но и при автоматической и роботизированной сварке металлов и сплавов во многих отраслях промышленности. В процессе сварки высокотемпературные пары металлов образуются в результате испарения расплавленного металла на торце сварочной проволоки, с поверхности капель, которые переносятся в сварочную ванну, и поверхности самой сварочной ванны. Часть паров выносятся конвекцией из области дуги и быстро охлаждается в процессе смешения с защитным газом и окружающим воздухом и образует парогазовую смесь. Наночастицы металла образуются в результате конденсации паровой фазы, роста и коалесценции зародышей, они окисляются, отвердевают и формируют наноразмерные первичные частицы [1-3]. Впоследствии первичные частицы коагулируют и образуют токсичные ингаляционные частицы сварочного аэрозоля (СА) размером до микрометра, представляющие опасность для здоровья сварщиков и окружающей среды [4]. Размер частиц СА определяет их высокую проникающую способность в дыхательную систему - осаждаются преимущественно в альвеолярной области, где механизмы быстрой очистки не эффективны [5, 6]. Поэтому, исследования, позволяющие проследить взаимосвязь распределения ингаляционных частиц СА по размерам и параметров режима дуговой сварки в защитном газе, имеют большое прикладное значение и направлены на создание безопасных условий труда в сварочном производстве.

Предыдущие исследования дуговой сварки в защитном газе показали, что процесс сварки зависит от свойств защитного газа [7-9]; в частности, уста-

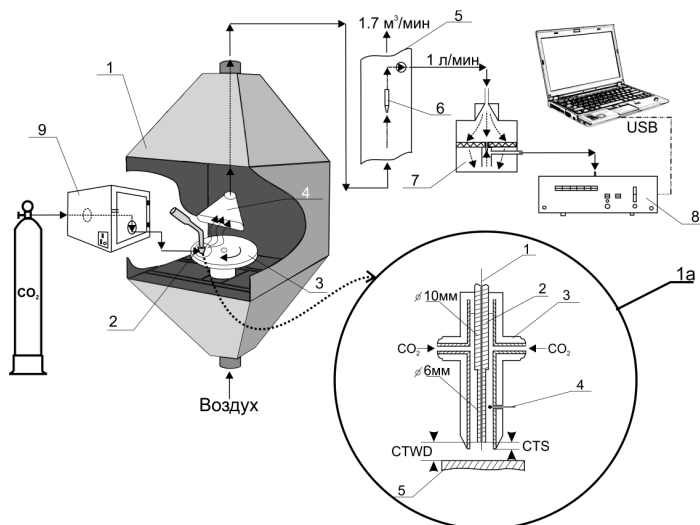


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – сварочная камера; 2 – сварочная горелка; 3 – вращающийся диск для наплавки металла; 4 – щелевой воздухозаборник; 5 – вертикально расположенная труба; 6 - наконечник пробоотборной трубки для изокINETИЧЕСКОГО отбора проб; 7 – аэрозольный разбавитель; 8 - лазерный аэрозольный спектрометр; 9 – муфельная электропечь. Рис.1а. Схема сварочной горелки: 1 – электродная проволока; 2 – контактный наконечник; 3 – газовое сопло сварочной горелки (внутренний диаметр 15 мм) с теплоизоляцией; 4 – теропара; 5 - вращающийся диск для наплавки металла; CTWD – расстояние между контактным наконечником и диском (9 мм); CTS – зазор между контактным наконечником и срезом газового сопла (4 мм)

новлена зависимость распределения ингаляционных частиц СА по размерам от расхода защитного газа [10-11].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния температуры и расхода защитного газа (CO_2) на дисперсный состав ингаляционных частиц СА, образующихся при дуговой сварке в защитном газе.

Экспериментальная установка. На рис.1 показана принципиальная схема экспериментальной установки, которая использовалась при измерении распределения ингаляционных частиц по размерам. СА получали в сварочной камере в процессе наплавки металла на вращающийся (1об/мин) диск (диаметр 180мм, толщина 12мм) из низкоуглеродистой стали Ст3 полуавтоматом инверторного типа «Патон ПСИ-250P DC MMA/MIG/MAG». Параметры режима наплавки электродной проволокой Св08Г2С диаметром 0.8мм рекомендованы ее производителем: постоянный ток обратной полярности (электродная проволока является положительным, а наплавляемый диск – отрицательным полюсами) в диапазоне от 85 до 100А и напряжение в диапазоне от 18.5 до 21.5 В. Среднее значения сварочного тока в опытах измерялись с помощью шунта, подключенного

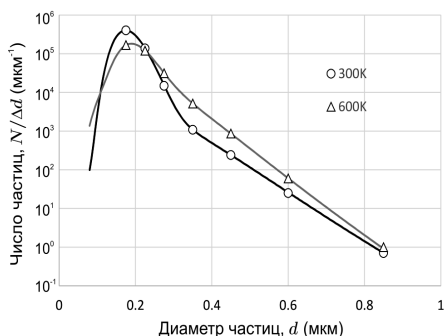


Рис. 2. Типичные распределения числа частиц N (нормированы на ширину каналов Δd_j) по размерам; кривые – аппроксимации по формуле (1).

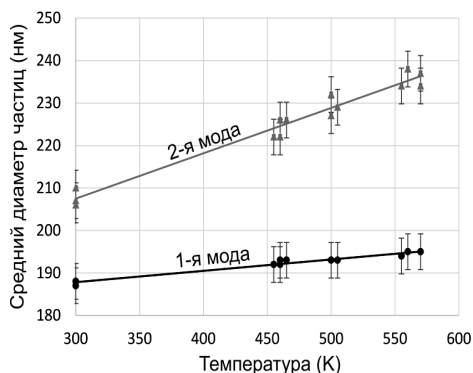


Рис. 3. Зависимости средних размеров мод ингаляционных частиц СА от температуры защитного газа.

к вольтметру. Скорость подачи электродной проволоки в процессе наплавки определялась измерением длины проволоки, выходящей из контактного наконечника за заданное время. Во всех опытах поддерживали постоянными расстояние между контактным наконечником и наплавляемым диском (9 мм) и угол (90°), измеренный между диском и осью проволоки. Расход защитного газа (CO_2) в процессе наплавки измеряли с помощью ротаметра в магистрали подачи газа, а температуру - с помощью термопары NMTXL-IM100-300 в газовом сопле сварочной горелки. Для нагрева защитного газа использовалась муфельная электropечь в газовой магистрали.

СА улавливали с помощью щелевого воздухозаборника, установленного в сварочной камере на расстоянии 20 см над дугой, с расходом удаляемого воздуха $1,7 \text{ м}^3/\text{мин}$ и направляли в вертикальную трубу для изокинетического отбора проб с расходом 1 л/мин [12]. Дисперсный состав СА измеряли с помощью лазерного аэрозольного спектрометра ЛАС-П с каналами (мкм): 0.15-0.2; 0.2-0.25; 0.25-0.3; 0.3-0.4; 0.4-0.5; 0.5-0.7; 0.7-1.0; 1.0-1.5; >1.5 [13]. Максимальная относительная погрешность при определении размера частиц и их счетной концентрации не превышает 5% и 10%, соответственно, при их концентрации в пробе до $2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}$. Типичные значения счетной концентрации частиц СА в пробах $\sim 2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$. Поэтому, использовался аэрозольный разбавитель с коэффициентом разбавления 150 для расхода потока пробы 1 л/мин (рис.1). В разбавителе применялись аэрозольные фильтры, снаряженные тканью Петрянова (ФПП) с эффективностью улавливания не менее 99,97% для частиц диаметром 0.15-0.2мкм.

СА, образующийся при электродуговой сварке плавлением, имеет трехмодальное распределение частиц по размерам [14], где первые две моды представляют собой агломераты первичных частиц разной морфологии размером

менее 1мкм, а третья мода – частицы дезинтеграции электродной проволоки размером более 1÷2мкм. Поэтому, данные измерений счетной концентрации частиц СА в первых семи каналах ЛАС-П обрабатывались в двух-модальном приближении.

Наилучшим приближением для измерений счетной концентрации частиц СА в диапазоне от 0.15 до 1 мкм является линейная комбинация двух логарифмических распределений:

$$f(d, x, d_{m1}, \sigma_1, d_{m2}, \sigma_2) = x \cdot f_1(d, d_{m1}, \sigma_1) + (1 - x) \cdot f_2(d, d_{m2}, \sigma_2), \quad (1)$$

$$f_i(d, d_{mi}, \sigma_i) = \frac{1}{d \sqrt{2\pi \ln \sigma_i}} \exp \frac{-(\ln d - \ln d_{mi})^2}{2 \ln^2 \sigma_i},$$

где d_m – медиана распределения; \bar{d} – средний размер частиц; σ – стандартное отклонение (дисперсия).

Для каждого j канала ЛАС-П записывается уравнение:

$$N_j = N_T \cdot \Delta d_j \cdot f(d_{cj}, x, d_{m1}, \sigma_1, d_{m2}, \sigma_2), \quad (2)$$

где N_j - число частиц, измеренных в j канале; N_T - неизвестное полное число частиц в объеме пробы, которое включает частицы с диаметром $d < 0.15$ мкм; Δd_j - ширина канала; d_{cj} - среднее значение размера канала j .

Решение системы уравнений (2) для первых семи каналов ЛАС-П позволяет определить параметры распределения частиц СА по размерам (1) и вычислить средний диаметр $\bar{d} = d_m \exp(\ln^2 \sigma / 2)$ и счетную концентрацию частиц каждой моды $n_1 = x n_T$, $n_2 = (1 - x) n_T$, где n_T – общая счетная концентрация уловленных частиц. Типичные распределения измеренного в первых семи каналах числа частиц по размерам представлены на рис.2 с аппроксимацией уравнением (1).

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Зависимости среднего размера первых двух мод частиц СА от температуры защитного газа представлены на рис.3. На рис.4 и рис.5 представлены аналогичные зависимости счетной концентрации и массовой скорости образования мод СА (без учета вклада частиц дезинтеграции), соответственно. Использовались следующие параметры режима сварки: ток $I = 95 \pm 5$ А; напряжение $U = 20 \pm 2$ В; скорость проволоки $v = 7 \pm 0.5$ см/с; объемный расход защитного газа (CO_2) $Q = 10 \pm 0.5$ л/мин.

Повышение температуры защитного газа приводит укрупнению обеих мод ингаляционных частиц СА. При этом счетная концентрация частиц второй моды практически не изменяется, в то время, как концентрация частиц первой моды заметно уменьшается с ростом температуры. Высокотемпературные пары электродного металла начинают смешиваются с защитным газом уже внутри сопла сварочной горелки (средняя температура парогазовой смеси у среза сопла составляет $T = 2500$ К [15]). Это означает, что формирование первичных частиц СА происходит в смеси пар – защитный газ, до подмешивания окружающего

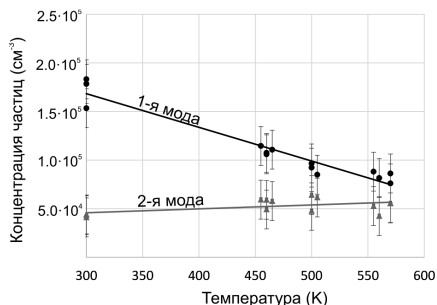


Рис. 4. Зависимости счетной концентрации мод ингаляционных частиц СА от температуры защитного газа.

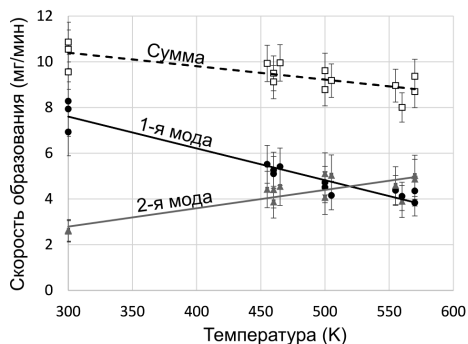


Рис. 5. Зависимости массовой скорости образования мод ингаляционных частиц СА от температуры защитного газа.

воздуха. Увеличение температуры защитного газа приводит к уменьшению скорости охлаждения парогазовой смеси [16]. Поэтому, средний размер первичных частиц, образующихся в процессе конденсационного роста и коалесценции зародышей будет увеличиваться, а их счетная концентрация уменьшаться. Эта тенденция сохранится и для ингаляционных частиц СА, образующихся в результате коагуляции первичных частиц.

В тоже время массовая скорость образования ингаляционных частиц СА слабо зависит от температуры защитного газа. При увеличении температуры защитного газа происходит только перераспределение конденсированного вещества между модами: массовая скорость образования частиц первой моды уменьшается, а второй – увеличивается.

Зависимости среднего размера первых двух мод частиц СА от расхода защитного газа представлен на рис.6. Аналогичные зависимости счетной концентрации мод частиц СА представлены на рис.7. Использовались следующие параметры режима сварки: ток $I = 90 \pm 5$ А; напряжение $U = 20 \pm 2$ В; скорость проволоки $v = 8 \pm 0.5$ см/с; температура защитного газа (СО₂) $T = 300$ К. Как следует из представленных результатов, влияние расхода защитного газа находится в пределах погрешности измерений. Эти результаты отличаются от представленных в [10], где расход защитного газа (смесь 75% Аг и 25% СО₂) сильно влияет на размеры и счетную концентрацию частиц СА. Однако, следует отметить, что в опытах [10] расход защитного газа изменялся в диапазоне от 20 до 30 л/мин, тогда как в рассматриваемом случае - от 6 до 12 л/мин. В тоже время по данным [11] массовая концентрация ингаляционных частиц СА практически не зависит от расхода защитного газа в диапазоне от 10 до 25 л/мин, а при $Q > 25$ л/мин возрастает с увеличением расхода. Можно предположить, что при больших расходах защитного газа происходит изменение механизма смешения паров сварочных материалов, защитного газа и окружающего воздуха.

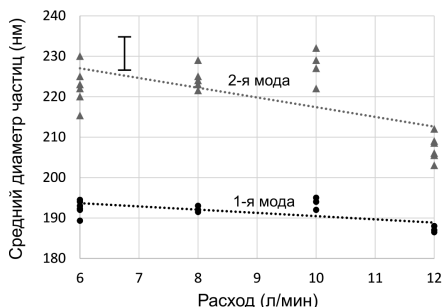


Рис. 6. Зависимости средних размеров мод ингаляционных частиц СА от расхода защитного газа

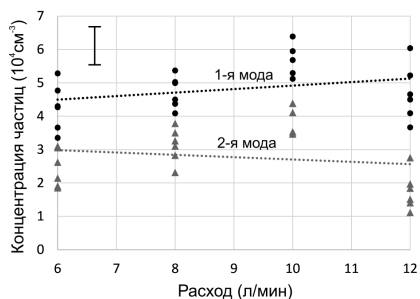


Рис. 7. Зависимости счетной концентрации мод ингаляционных частиц СА от расхода защитного газа

Заключение. Расход защитного газа в диапазоне от 6 до 12 л/мин не влияет на дисперсный состав частиц СА, в отличие от температуры защитного газа в диапазоне от 300 до 600К. Увеличение температуры защитного газа приводит к укрупнению и уменьшению счетной концентрации ингаляционных частиц СА, которые образуются в процессе коагуляции первичных частиц.

Массовая скорость образования ингаляционных частиц СА слабо зависит от температуры защитного газа. Однако, изменение температуры сопровождается интенсивным перераспределением конденсированного вещества между модами: массовая скорость образования частиц первой моды уменьшается, а второй – увеличивается.

Литература:

1. Вишняков В. И., Киро С. А., Эннан А. А. Образование твердой составляющей сварочного аэрозоля. 1. Конденсация ненасыщенных паров. // Физика аэродисперсных систем. – 2011. – Вып. 48. – С.91-105.
2. Вишняков В. И., Киро С. А., Эннан А. А. Образование твердой составляющей сварочного аэрозоля. 3. Рост и коалесценция зародышей. // Физика аэродисперсных систем. – 2013. – Вып. 50. – С.97-107.
3. Вишняков В. И., Киро С. А., Эннан А. А. Образование твердой составляющей сварочного аэрозоля. 4. Многокомпонентная конденсация. // Физика аэродисперсных систем. – 2013. – Вып. 50. – С.108-118.
4. Вишняков В. И., Киро С. А., Опря М. В., Эннан А. А. Образование твердой составляющей сварочного аэрозоля. Часть V. Формирование конечных агрегатов. // Физика аэродисперсных систем. – 2014. – Вып. 51. – С. 87-98.
5. Antonini J. M. Health effect of welding. // Critical Reviews of Toxicology. – 2003. – V. 33(1). – P. 61-103.
6. Clap D. E., Owner R. J. An investigation of potential health hazard of arc welding fume growth with time. // Welding Journal. – 1977. – V. 56. – P. 380s-385s.

7. *Murphy A. B., Tanaka M., Tashiro S., Sato T. and Lowke J. J.* Modelling of thermal plasmas for arc welding: the role of the shielding gas properties and of metal vapour // *Journal of Physics D: Applied Physics.* – 2009. – V. 42. – P. 194006(1-22).
8. *Rao Z. H., Liao S. M. and Tsai H. L.* Effects of shielding gas composition on arc plasma and metal transfer in gas metal arc welding // *Journal of Applied Physics.* – 2010. – V. 107. – P. 044902(1-11).
9. *Kolarik L., Kovanda K., Kolarikova M., Vondrous P. and Kopriva J.* Influence of shielding gas on GMA welding of Al alloys. // *Modern Machinery Science Journal.* – 2013. – V. 4. – P. 452-455.
10. *Topham N., Wang J., Kalivoda M., Huang J., Yu K.-M., Hsu Y.-M., Wu Ch.-Y., Oh S., Cho K. and Paulson K.* Control of Cr6+ emission from gas metal arc welding using a silica precursor as a shielding gas additive. // *The Annals of Occupational Hygiene.* – 2012. – V. 56(2). – P. 233-241.
11. *Ojima J.* Performance of a fume-exhaust gun system in CO₂ arc welding. // *Journal of Occupation Health.* – 2006. – V. 48. – P. 207-209.
12. *Oprya M., Kiro S., Worobiec A., Horemans B., Darchuk L., Novakovic V., Ennan A., and Van Grieken R.* Size distribution and chemical properties of welding fumes of inhalable particles. // *Journal of Aerosol Science.* – 2012. – V. 45. – P. 50-57.
13. Лазерный аэрозольный спектрометр (ЛАС-П). Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л. Я. Карпова. – 2010. – Модель 9814.290.000.
14. *Ennan A. A., Kiro S. A., Oprya M. V. and Vishnyakov V. I.* Particle size distribution of welding fume and its dependency on conditions of shielded metal arc welding. // *Journal of Aerosol Science.* – 2013. – V. 64. – P. 103-110.
15. *Dreher M., Fussel U. and Schnick M.* (2009). Simulation of shielding gas flow inside the torch and in the process region of GMA welding. // *Mathematical Modelling of Weld Phenomena (Technical University of Dresden).* – 2009. – V. 9. – P. 127-138.
16. *Vishnyakov V. I., Kiro S. A. and Ennan A. A.* Multicomponent condensation in the plasma of welding fumes. // *Journal of Aerosol Science.* – 2014. – V. 74. – P. 1-10.

Вишняков В. І., Кіро С. А., Опря М. В., Еннан А. А.

Вплив захисного газу на розподілення частинок зварювального аерозолю за розмірами

АНОТАЦІЯ

Розглянуто вплив температури і витрати захисного газу на дисперсний склад частинок зварювального аерозолю, що утворюються при дуговому зварюванні металів в захисному газі. Показані залежності бімодального розподілення частинок за розмірами від температури в діапазоні від 300 до 600K і витрати захисного газу (CO₂) в діапазоні від 6 до 12 л/хв. Збільшення температури захисного газу призводить до перерозподілу конденсованої речовини між модами розподілення і укрупненню інгаляційних частинок зварювального аерозолю.

Vishnyakov V. I., Kiro S. A., Oprya M. V., Ennan A. A.

Influence of the shielding gas on the welding fume particle size distribution

SUMMARY

The disperse composition of welding fume from gas metal arc welding with various shielding gas temperatures and flow rates is studied. The dependencies of bimodal particle size distribution on the shielding gas temperature in the range from 300 to 600 K and flow rate in the range from 6 to 12 Lpm are demonstrated. It is shown that the shielding gas temperature rise leads to redistribution of condensed material between modes and to total integration of inhalable particles.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

А		О	
Алтоїз Б. А.	35	Опря М. В.	122, 129
Б		Орловська С. Г.	59, 105
Буланін Ф. К.	83	П	
Бутенко О. Ф.	35	Полетаєв М. І.	83
В		Поповський О. Ю.	35
Василенко С. Л.	45	Р	
Вишняков В. І.	122,129	Роганков О. В. мол	8
Г		Роганков В. Б.	8
Глауберман М.	66	Розанович В. Ю.	30
Д		Рокицька Г. В.	30
Дорошенко А.	66	Рокицький М. О.	30
Ж		С	
Жук К.	66	Сергєєва О. Є.	8
З		Сідоров О. Е.	83
Зуй О. М.	59	Січкач Т. Г.	45
І		Т	
Іваницький Г.К.	110	Тульженкова О.С.	45
К		Ц	
Калінчак В. В.	8, 59, 95	Цапушель А.	66
Карімова Ф. Ф.	105	Ч	
Кіро С. А.	122, 129	Челнокова С. М.	30
Корчагіна М. М.	95	Черненко О. С.	95
Куземко Р. Д.	95	Ш	
Л		Швець М. В.	8
Левченко В. І.	8	Шевчук В. Г.	83, 95
Лисянська М. В.	59	Шестопалов К.	66
Людницький К.	66	Шкоропадо М. С.	105
М		Шут М. І.	30
Мазур В. О.	8	Э	
Міхайленко В. І.	51	Эннан А. А.	122, 129
Н			
Німіч А. В.	83		

NAME INDEX

A		O	
Altoiz B. A.	35	Oprya M. V.	122, 129
		Orlovskaya S. G.	59, 105
B		P	
Bulznin Ph. K.	83	Poletaev N. I.	83
Butenko A. F.	35	Popovskii A. Yu.	35
C		R	
Chelnokova S. M.	30	Rogankov O. V. Jr.	8
Chernenko A. S.	95	Rogankov V. B.	8
D		Rokytska H.V.	30
Doroshenko A.	66	Rokytskyi M.O.	30
E		RozaNovych V.Yu.	30
Ennan A. A.	122, 129	S	
G		Sergeeva A. E.	8
GlaubermaN M. A.	66	Shevchuk V. G.	83, 95
I		Shkoropado M. S.	105
Ivanitsky G. K.	110	Shut M.I.	30
K		Shestopalov K	66
Kalinchak V. V.	8, 59, 95	Shvets M. V.	8
Karimova F.F.	105	Sichkar T. G.	45
Kiro S. A.	122, 129	Sidorov A. E.	83
Korchagina M. N.	95	T	
Kuzemko R. D.,	95	Tsapushel A	66
L		Tulzhenkova O. S.	45
Levchenko V. I.	8	V	
Liseanskaia M. V.	59	Vasylenko S. V.	45
Liudnytskyi K.	66	Vishnyakov V. I.	122, 129
M		Z	
Mazur V. A.	8	Zhuk K.	66
Mikhailenko V. I.	51	Zuj O. N.	59
N			
Nimich A. V.	83		

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 (ї), що представляє (ють) статтю (якщо організації 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 організації друкуються буквами, розміром 14 pt з міжрядковою відстанню між УДК, назвою статті і прізвищами авторів 1.5 інтервалу.

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 формулах набираються курсивом, за винятком скорочень слів типу min, max, eff, а також нуля, які набираються 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 заголовки і примітку.

Ілюстрації. Ілюстрації виконуються по ходу викладення тексту статті по мірі їх згадки в тексті в rscx 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, використовуваних 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.

Наукове видання

**ФІЗИКА
АЕРОДИСПЕРСНИХ
СИСТЕМ**

Випуск 54

Науковий збірник

Російською, українською та англійською мовами

Головний редактор **В.В. Калінчак**

Підписано до друку 28.12.2017. Формат 60x84/16.
Умов.-друк. арк. 8.84. Тираж 100 прим.
Зам. № 1708.

Надруковано з готового оригінал-макету

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет
імені І.І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.

Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12
Тел.: (048) 723 28 39. E-mail: druk@onu.edu.ua

