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

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

Фізика аеродисперсних систем

Physics of aerodisperse systems

ВИПУСК 61 **VOLUME**

Науковий збірник

Collection of papers

Засновано в 1969 р.

Founded in 1969

О д е с а
О Н У
2023

УДК 532 + 533.9 + 536 + 537.5 + 622.61

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

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

***Редакційна колегія**:*

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

Друкується згідно з рішенням вченої ради ОНУ.
Протокол № 4 від 14 листопада 2023 р.

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

Адреса редакційної колегії:
65082, Одеса, вул. Пастера, 27, Одеський національний університет іменіІ. І. Мечникова, кафедра фізики та астрономії
Адреса в Інтернеті: http://fas.onu.edu.ua
E-mail: teplophys@onu.edu.ua, svetor25@gmail.com, chernalex@ukr.net

© Одеський національний університет іменіІ. І. Мечникова, 2023

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)*
Chernenko O. S. (*Ukraine****)***	*(Deputy editor-in-chief)*
Altoiz B. A.*(Ukraine)*	
Bekshaev A. Y. (*Ukraine****)***	
Gerasimov O. I. (*Ukraine)*	
Dreyzin Edward *(USA)*	
Grynshpun Serhii *(USA)*	
Gotsulskii V. Y. (*Ukraine****)***	
Khoma R.E. *(Ukraine****)***	
Kontush Anatole *(France)*	
Nowak Wojciech *(Poland)*	
Poletaev N. I. *(Ukraine)*	
Raslavivius Laurencas (*Lithuania****)***	
Shevchuk V. G. *(Ukraine)*	
Ivanitskiy G.K. *(Ukraine)*	
Orlovskaya S. G. (*Ukraine****)***	*(Assistant Editor)*
Krasotova L. N. (*Ukraine****)***	*(technical Secretary)*

The journal is published on the decision of the Academic Council of Odesa I. I. Mechnikov National University of 14 November 2023

The journal is included in the list of scientific specialized editions of Ukraine (Category B) according to the Ministry of Education and Science of Ukraine order №1301, October 15, 2019.

Address of the Editorial Board*:*
65082, Odesa, Paster str. 27,
Odesa I.I. Mechnikov National University,
Department of physics and astrophysics
Internet address: http://fas.onu.edu.ua
E-mail: teplophys@onu.edu.ua, svetor25@gmail.com, chernalex@ukr.net

ЗМІСТ

ТЕПЛОФІЗИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Білий С.А., Лисенков Е.А., Несін С.Д., Клепко В.В. 8
Вплив часу змішування на структуру та теплофізичні характеристики систем на основі поліетиленгліколю та органомодифікованого монтморилоніту

Герасимов О.І., Курятников В.В. 17
Фізичне моделювання в технологіях водоочищення

Козицький С.В. 32
Мікро-, мезо- та нанорозмірні кристали сульфіду цинку отримані методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється

Квасницький Б.А., Борисов В.О., Хлієв Н.О., Желєзний В.П., Гоцульський В.Я., Муратов Н.Н. 43
Експериментальне дослідження впливу технологічних аспектів двоступеневої технології приготування нанофлюїдів на їх стабільність

Фудулей Н.О., Хорольський О.В. 55
Особливості статичного розсіяння світла водними розчинами сироваткового альбуміну людини

Поповський О.Ю., Алтоіз Б.А., Бутенко О.Ф. 63
Структура перекритих епітропних РК

ТЕПЛОМАСООБМІН

Копійка О.К., Калінчак В.В., Черненко О.С., Іванов М.О. 70
Теоретичне та експериментальне дослідження тепломасообміну, випаровування та займання крапель бінарних розчинів етанолу та бутанолу в холодному повітрі

ФІЗИКА ГОРІННЯ

Горліченко М.Г., Шевчук В.Г., Німич А.В., Поліщук Д.Д. 89
Низькотемпературне хлорування бору

Калінчак В.В., Черненко О.С., Копійка О.К. 93
Критичні умови займання частинок бора в хлорі

Сидоров О.Е., Шевчук В.Г., Німіч А.В., Опарін А.С. 102
Фізичні аспекти пожежо-вибухонебезпечності горючого пилу. Частина 2. Автохвильові режими горіння

Козін В.С. 116
Про можливу причину пульсацій тиску в камері згоряння твердопаливного прискорювача Р230 ракети «Аріан-5»

Орловская С.Г. 124
Дослідження впливу зовнішнього тепло- і масообміну на особливості горіння і згасання газозависів вуглецевих частинок

ЕЛЕКТРОФІЗИКА

Дойков Д.М., Дойков М.Д. 131
Позитронна спектроскопія γ-спалахів в атмосфері землі

Баліка С.
Вплив застійного шару на довжину вільного пробігу фотонів у концентрованих суспензіях наночастинок 142

Свинаренко А.А., Сміщенко М.В. 150
Вивчення характеристик елементарних атомних процесів у плазмі неоноподібних багатозарядних іонів в рамках енергетичного підходу

Ігнатенко Г.В., Ткач Т.Б., Іванова І.В. 158
Хаотична динаміка двоатомних систем в електромагнітному полі: Динамічні та топологічні інваріанти

ГАЗОДИНАМІКА

Хецеліус О.Ю., Глушков О.В., Степаненко С.М., Свинаренко А.А. 165
Новий теоретичний підхід до динаміки тепло-масо-переносу, теплової турбулентності і вентиляції повітря в атмосфері промислового міста
II. Спектр теплової турбулентності

Хецеліус О.Ю. , Антошкіна О.О. 176
Уширення та зсув за рахунок зіткнень ліній надтонкої структури складних атомних систем в атмосфері буферних інертних газів

Глушков О.В., Софронков О.Н., Дубровська Ю.В., Флорко Т.О. 183
Оптимальна лазерно-фотоіонізаційна схема розділення складних ізотопів в сепараторних приладах

ФІЗИКА АЕРОЗОЛІВ

Кіро С.А., Абрамова Н.М., Грідяєв В.В., Гусельникова Н.О. 193
Елементний склад частинок, що утворюються при зварюванні штучними електродами

Кіро С.А., Абрамова Н.М., Грідяєв В.В., Хома Р.Є. 202
Імпрегнований волокнистий хемосорбент аміаку на основі лимонної кислоти. Прогнозування захисних характеристик.

Черненко О. С., Тимофієнко К. В., Іванов М. О. 212
Випаровування крапель горючих рідин в електричному розряді

Іваницький Г.К., Целень Б.Я, Недбайло А.Е., Радченко Н.Л., Гоженко Л.П. 227
Деякі проблеми моделювання кавітаційної дегазації рідини.
I. Акустична кавітація

Іменний покажчик ……..... 241
Правила для авторів…...……..……..... 243

CONTENTS

THERMAL PHYSICS OF DISPERSE SYSTEMS

Bilyi S.A., Lysenkov E.A., Nesin S.D., Klepko V.V. 8
The influence of mixing time on the structure and thermophysical characteristics of systems based on polyethylene glycol and organomodified montmorillonite

Gerasymov O.I., Kuriatnykov V.V. 17
Physical modeling in water treatment technologies

Kozytskyi S. V. 32
Synthesis of micro- and nano-sized zinc sulfide crystallites by the method of self-propagating high-temperature synthesis

Kvasnytskyi B., Borysov V., Khliiev N., Zhelezny V., Gotsulski V., Muratov. N. 43
Experimental study of the effect of technological aspects of the two-stage method of nanofluids preparation on their stability

Fuduley N.O., Khorolskyi. O.V. 55
Peculiarities of static light scattering by aqueous solutions of human serum albumin

Popovskii A. Yu., *Altoiz B.A.*, *Butenko A.F.* 63
The structure of overlapped epitropic LC

HEAT AND MASS TRANSFER

Kopiyka O.K., Kalinchak V.V., Chernenko A.S., Ivanov M.O. 70
Theoretical and experimental study of heat and mass transfer, evaporation and ignition drops of monoatomic ethanol/butanol binary mixture in cold air

COMBUSTION PHYSICS

Gorlichenko M.G., Shevchuk V.G., Nimych A.V., Polishchuk D.D. 89
Low-temperature chlorination of boron

Kalinchak V.V., Chernenko A.S., Kopiyka O.K. 93
Critical conditions for ignition of boron particles in chlorine

Shevchuk V.G., Nimych A.V., Oparin A.S., Sidorov A.E. 102
Physical aspects of the fire and explosion hazard of combustible dust. Part 2. Self-wave modes of combustion.

Kozin V.S. 116
About the possible cause of pressure pulsations in the combustion chamber of the P230 solid-fuel accelerator of the Ariane-5 rocket

Orlovska S.G. 124
Study of the influence of external heat and mass exchange on the features of combustion and extinction of gas suspensions of carbon particles

ELECTROPHYSICS

Doikov D.M., Doikov M.D. 131
Positron spectroscopy of γ-flashes in the earth atmosphere

Balika S.D. 142
The effect of the stagnant layer on the photon mean-free-path length in concentrated suspensions of nanoparticles

Svinarenko A.A., Smischenko M.V. 150
Study of characteristics elementary atomic processes in the neon-like ions multicharged ions plasmas within an energy approach

Ignatenko A.V., Tkach T.B., Ivanova I.V. 158
Chaotic dynamics of diatomic systems in an electromagnetic field: Dynamical and topological invariants

GAS DYNAMICS

Khetselius O.Yu., Glushkov A.V., Stepanenko S.N., Svinarenko A.A. 165
New theoretical approach to dynamics of heat-mass-transfer, thermal turbulence and air ventilation in atmosphere of an industrial city
II. Spectrum of thermal turbulence.

Khetselius O.Yu., Antoshkina O.A. 175
Collisional broadening and shift of the hyperfine lines for complex atomic systems in atmosphere of the buffer inert gases

Glushkov A.V., Sofronkov A.N., Dubrovskaya Y.V., Florko T.A. 183
Optimized laser photoionization scheme of separation of complex isotopes in the separator devices

AEROSOLS PHYSICS

Kiro S.A., Abramova N.N., Gridyaev V.V., Huselnykova N.O. 193
Elemental composition of particles formed during welding with stick electrodes

Kiro S.A., Abramova N.N., Gridyaev V.V., Khoma R.E. 202
Impregnated fibrous ammonia chemisorbent based on citric acid. Prediction of protective characteristics

Chernenko A.S., Timofienko K.V., Ivanov M.O. 212
Evaporation of flammable liquids droplets in an electric discharge

Ivanitsky G. K., Tselen B.Ya., Nedbailo A.Ye.,Radchenko N.L., Gozhenko L.P. 227
Some problems of modeling the liquid cavitation degassing. I. Acoustic cavitation

Name index 242
Rules for authors 245

Фізика аеродисперсних систем. – 2023. – № 61. – С.8-16

ТЕПЛОФІЗИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

УДК 536.6:537.9:579.69

Білий С.А. [1,2]***, Лисенков Е.А.***[1]***, Несін С.Д.***[2]***, Клепко В.В.***[2]
[1] *Чорноморський національний університет імені Петра Могили, Миколаїв,*
E-mail: ealysenkov@ukr.net
[2] *Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ*

Вплив часу змішування на структуру та теплофізичні характеристики систем на основі поліетиленгліколю та органомодифікованого монтморилоніту

Використовуючи методи рентгеностурктурного аналізу та диференціальної скануальної калориметрії було досліджено структуру та теплофізичні властивості полімерних нанокомпозитних систем на основі поліетиленгліколю та органомодифікованого монтморилоніту. З даних рентгеноструктурного аналізу було виявлено, що оптимальний ступінь розшарування монтморилоніту, що відповідає максимальній міжплощинній відстані настає за часу 3-5 хв. Подальше збільшення часу змішування не має суттєвого впливу на структурні характеристики нанокомпозиту. На основі калориметричних досліджень показано, що температури плавлення та склування, а також ступінь кристалічності набувають критичних значень при 3 хв обробки, після чого залишаються незмінними. Встановлено, що час змішування за допомогою екструдера є оптимальним. При цьому має місце максимальна інтеркаляція, що призводить до впливу на кінцеві функціональні характеристики системи полімер-органоглина.

Ключові слова: *монтморилоніт, полімерні нанокомпозити, міжплощинна відстань, теплофізичні властивості, ступінь кристалічності.*

Полімерні нанокомпозити є одними із найперспективніших матеріалів на сучасному етапі розвитку науки та техніки. Зростання сфер застосування полімерних нанокомпозитів зумовлюється їхніми унікальними фізико-хімічними властивостями [1]. Ці матеріали завдяки поєднанню органічної та неорганічної складових характеризують підвищеною міцністю, зносостійкістю, еластичністю тощо. Поєднання різноманітних наповнювачів із широким спектром полімерних матриць надає змогу отримувати матеріали з необхідними властивостями для високотехнологічних областей, таких як енергетика, наноелектроніка, медицина тощо [1-3]. Серед великого різноманіття наповнювачів, які використовуються для створення полімерних нанокомпозитів, наноглини (монтморилоніт, лапоніт, бентоніт) заслуговують особливої уваги через їхню низьку вартість, високу міцність та стійкість, ефективність при введенні навіть незначної кількості [4] У сучасній науковій літературі велику увагу приділяють складу та концентрації компонентів полімерних нанокомпозитів, які містять наноглину. Також, встановлено, що умови приготування значно впливають на кінцеві властивості систем полімер-органоглина [5, 6].

DOI: 10.18524/0367-1631.2023.61.290833

Постановка задачі. Кінцеві властивості полімерних нанокомпозитів значно залежать від ступеня розшарованості шаруватого наповнювача. Однак, отримання матеріалу з високим ступенем інтеркаляції або ексфоліації є дуже складною задачею, адже енергія, яка утримає пластинки органоглини у тактоїді (пачці) дуже велика. Для розшарування тактоїдів монтморилоніту зазвичай використовують методи ультразвукової диспергації або змішування за допомогою екструдера (екструдіювання). Змішування систем типу полімер-органоглина з використанням цих методів приводить дочасткового розшарування пластинок монтморилоніту [7].Для інтеркаляції макромолекули полімера у міжшаровий простір шаруватої органоглини потрібно прикласти певну енергію, тобто проводити змішування протягом певного часу. Ця енергія залежить від типу полімеру, його фізико-хімічних властивостей, а також типу та властивостей самої наноглини. Так, у роботі [5] автори досліджували вплив часу ультразвукового диспергування на структуру та властивості полімерних нанокомпозитів, які містили монтморилоніт. Було встановлено, що при 10 хв ультразвукової обробки спостерігалися найвищі показники структурних та теплофізичних характеристик. Автори роботи [8] вивчали вплив енергії змішування на властивості полімерних нанокомпозитів на основі поліпропілену та монтморилоніту шляхом багаторазового екструдіювання. Показано, що найбільше значення міжплощинної відстані органоглини спостерігали при 12 циклах екструдіювання, тоді як максимум модуля пружності було виявлено при 7 циклах.

Проте, такі дослідження носять поодинокий характер, а дана проблема встановлення оптимальних умов приготування полімерних нанокомпозитів типу полімер-органоглина є актуальною та потребує більш глибокого дослідження. Тому **метою даної роботи** було вивчення впливу часу екструдіювання на структурні та теплофізичні характеристики полімерних нанокомпозитів на прикладі системи поліетиленгліколь-монтморилоніт.

Експериментальна частина. Поліетиленгліколь (ПЕГ 1000), $HO[\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}]_nH$ ($n \approx 22$) молекулярної маси M_w= 1000, виробництва компанії Aldrich, був обраний полімерною матрицею. При T = 298 К ПЕГ-1000 є твердою речовиною з густиною ρ = 1070 кг/м^3. Температура плавлення $T_{пл} \approx$ 34-35 ^{o}C.

Для приготування наповнювача, монтморилоніт з пижевського родовища попередньо переводили в натрієву форму шляхом п’ятикратної обробки водної дисперсії мінералу (0.1 моль/л) розчином хлориду натрію. Потім мінерал відділяли від оброблювального розчину центрифугуванням з подальшим відмиванням від хлориду натрію до негативної реакції на хлор-іон з азотнокислим сріблом. Для отримання органомодифікованого монтморилоніту (ОММТ), одержаний монтморилоніт у Na формі, обробляли стехіометричною кількістю гексадецилтриметиламонійброміду виробництва компанії Aldrich, при температурі 75^{o}C протягом 24 годин. Рихлий осад гексадецилтриметиламонієвого монтморилоніту концентрували на центрифузі і піддавали сублімаційній сушці для збереження його високої дисперсності і здатності диспергувати в органічних середовищах.

Перед використанням ПЕГ зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом 4 годин при 80-100 ^{o}C при залишковому тиску 300 Па. Вміст наповнювача у полімерному нанокомпозиті складав 5 мас. %. (далі %).

Полімерні нанокомпозитні матеріали були виготовлені методом екструдіювання за допомогою поршневого екструдера з подальшим охолодження за н. у. Технологія виготовлення досліджуваних матеріалів приведена у роботі [9]. Час змішування варіювали в межах від 2 до 10 хв. Зразки з нульовим часом змішування готували методом механічного змішування компонентів без екструдіювання.

Для встановлення впливу часу приготування на структуру полімерної матриці та наповнювача в області малих (до 4 нм) просторових впорядкованостей застосовували метод ширококутового розсіювання рентгенівських променів (ШКР). Використовували Cu Kα випромінювання з довжиною хвилі λ = 0,154 нм. Теплофізичні дослідження проводили в сухій атмосфері азоту в інтервалі температур від –110 ^{o}C до 100 ^{o}C при швидкості нагрівання 5 ^{o}C/хв методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) з використанням калориметра DSC-60 Plus (Shimadzu).

Результати та обговорення.Для вивчення впливу часу екструдіювання на формування та кінцеві властивості полімерних нанокомпозитів на основі поліетиленгліколю та ОММТ проводили дослідження структурних особливостей та теплофізичних характеристик.

Структурні особливості системи ПЕГ-ОММТ.Вплив наповнювача на структуру полімерної матриці у діапазоні розмірів до 4 нм вивчали за допомогою ШКР. На рис. 1 приведені данні ШКР для нанокомпозитів ПЕГ-ОММТ (вміст наповнювача становив 5%)виготовлених з різним часом екструзії. Зрис. 2 видно, що час екструдіювання значно впливає на структурні властивості нанокомпозиту. На графіках (рис. 1) спостерігаються серія максимумів. Піки в області 5^{o} відповідають наявності впорядкованої структури ОММТ. Міжплощинна відстань монтморилоніту залежить від способу змішування нанокомпозиту та наявності органічних модифікаторів[10]. Міжплощинну відстань монтморилоніту (*d*) визначали за допомогою рівняння Брегга [11]:

$$\lambda = 2d\sin\theta, \qquad (1)$$

де λ – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання(λ = 1.54 Å), яке використовувалось у дослідженні; θ – половина дифракційного кута.

Залежність міжплощинної відстані ОММТ від часу екструзії приведена на рис. 2. Видно, що значення міжплощинної відстані монтморилоніту змінюється від 1.74 до 1.82. Значення міжплощинної відстані близьке до невведеного монтморилоніту 1.6-1.7 [10].Цей факт вказує на недостатність наданої системі енергії щоб розшарувати тактоїди ОММТ, тому полімерні ланки не можуть уповній мірі інтеркалювати у міжплощинний простір наноглини. При збільшенні часу змішування від 3 до 5 хвспостерігається різкий стрибок параметра *d*, який зростає до значення 1.82. При такій тривалості обробки система отримує доста-

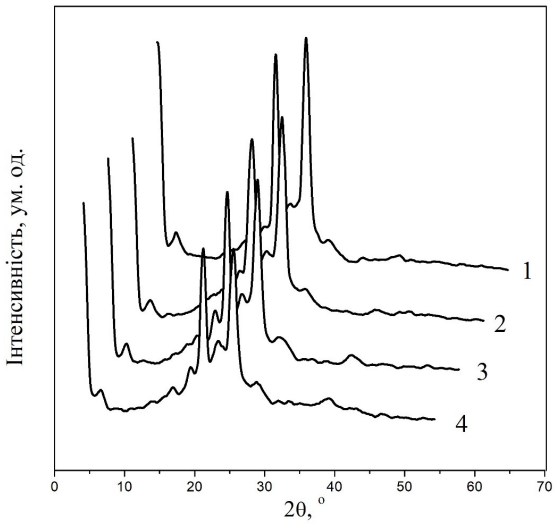


Рис. 1. Дифрактограми ширококутового розсіяння рентгенівських промені для полімерних нанокомпозитів на основі ПЕГ та ОММТ, виготовлених екструдіюванням протягом: 1 – 2 хв; 2 – 3 хв; 3 – 5 хв; 2 – 10 хв.

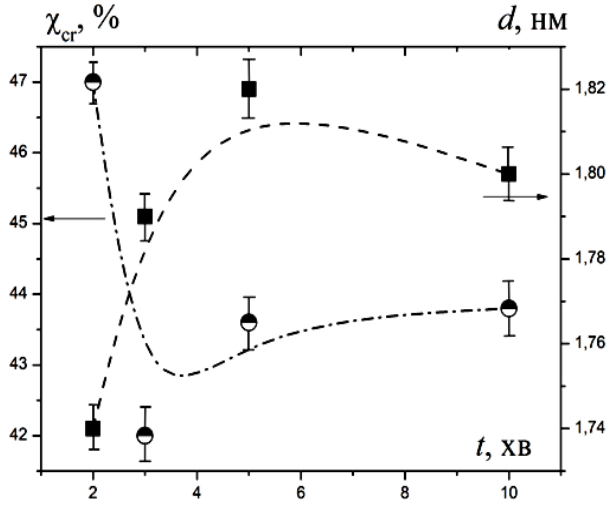


Рис. 2. Залежність структурних характеристик полімерної матриці (ступінь кристалічності) та наповнювача (міжплощинна відстань) від часу екструдіювання для досліджуваних систем.

тньо енергії для руйнування тактоїдів монтморилоніту, що приводить до інтеркаляції полімеру в міжплощинний простір наноглини. Подальше збільшення часу екструдіювання не приводить до зростання міжплощинної відстані. Це свідчить про певне енергетичне насичення системи, при цьому збільшення енергії, яку поглинає полімерний нанокомпозит не приводить до руйнування тактоїдів, а, ймовірно, приводить до деструкції полімерної матриці.

Найбільш інтенсивні максимуми, що спостерігаються на рис. 1в області 20-30 градусів вказують на кристалічну структуру полімерної складової досліджуваних систем. У випадку наявності кристалічної фази у полімервмісній системі можна оцінити її відносний ступінь кристалічності. Визначення відносного ступеня кристалічності (χ_{cr}) здійснювали за методом Метьюза [11], в основі якого лежить зіставлення площ дифракційних максимумів, що характеризують кристалічну структуру аморфно-кристалічного полімеру, (Q_{cr}), із загальною площею дифракційної кривої в обраному інформаційному кутовому інтервалі ($2\theta_1 \div 2\theta_2$):

$$\chi_{cr} = \frac{Q_{cr}}{(Q_{cr} + Q_{am})}. \qquad (2)$$

На рис. 2 приведена залежність відносного ступеня кристалічності полімерної матриці від часу екструдіювання для систем ПЕГ-ОММТ. З рис. 3 видно, що ступінь кристалічності різко знижується в інтервалі часів обробки від 3 до 5 хв, після чого майже не змінюється. Така поведінка корелює з поведінкою структурних характеристик ОММТ та пояснюється процесами інтеркаляції макромолекул ПЕГ у міжплощинну відстань монтморилоніту. При зростанні часу диспергування до 5 хв процеси інтеркаціяції збільшують площу ОММТ, яка здатна контактувати з ПЕГ. Завдяки цим стеричним перешкодам, полімерні ма-

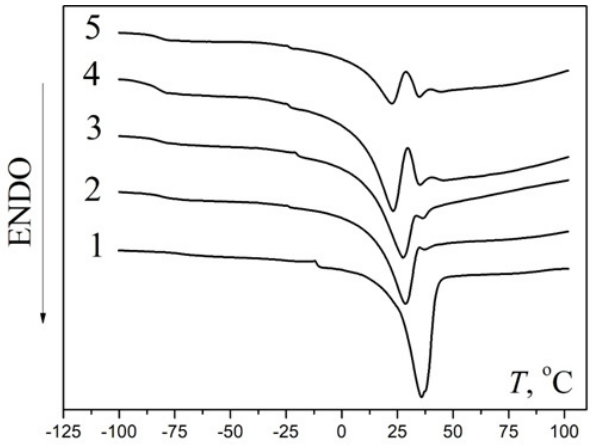


Рис. 3. Криві диференціально сканувальної калориметрії для полімерних нанокомпозитів на основі ПЕГ та ОММТ, виготовлених екструдіюванням протягом: 1 – 0 хв; 2 – 2 хв; 3 – 3 хв; 4 – 5 хв; 5 – 10 хв.

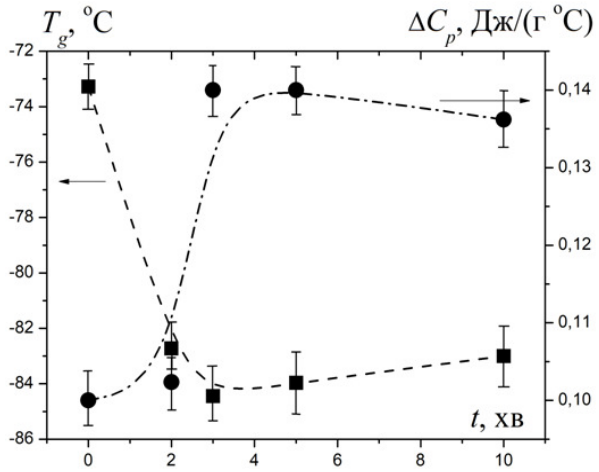


Рис. 4. Залежність температури склування та стрибка теплоємності при склуванні від часу змішування для полімерних нанокомпозитів на основі ПЕГ та ОММТ

Таблиця 1.

Теплофізичні характеристики нанокомпозитів на основі ПЕГ та ОММТ.

t, хв	T_g, °C	ΔC_p, Дж/(г·К)	T_m, °C	ΔH_m, Дж/г	χ_c, %
0	-73.3	0.10	35.8	126.8	0.76
2	-82.7	0.10	22.5	86.0	0.52
3	-84.4	0.14	23.1	74.7	0.45
5	-83.9	0.14	24.1	72.5	0.43
10	-83.0	0.13	24.2	68.6	0.41

кромолекули не можуть при охолодженні з розплаву при формуванні композиту утворити кристалічні структури. Завдяки цьому процесу, ступінь кристалічності системи знижується.

Теплофізичні характеристики системи ПЕГ-ОММТ.Процеси інтеркаляції макромолекул ПЕГ у міжшаровий прості ОММТ значно впливають на функціональні характеристики полімерних нанокомпозитів, зокрема й на теплофізичні властивості. На рис. 3представлені дані диференціальної сканувальної калориметрії для полімерних нанокомпозитів на основі ПЕГ у температурному інтервалі від -100 до 100 °С.

Для всіх нанокомпозитів на кривих ДСК спостерігається два температурних переходи: склування та плавлення. Процес розсклування відбувається в температурному інтервалі -81 ÷-76 °С. Інтенсивні максимуми в області температур від 15 до 50 °С вказують на плавлення кристалічної фази ПЕГ. Значення основних теплофізичних характеристик, що були визначені за допомогою методу ДСК, наведені у табл. 1. Варто також зазначити, що на рис. 3 у температурному інтервалі -25 – -10 °С на кривих диференціальної сканувальної калориметрії для

досліджуваних систем спостерігається ще один слабко виражений тепловий ефект, який, ймовірно, пов'язаний із «холодною» кристалізацією ПЕГ.

Різні умови приготування систем типу полімер-органоглина значно впливають та характеристики температурних переходів нанокомпозитних систем [10]. На рис. 4 приведено залежність температури склування від часу екструдіюваннядля досліджуваних систем.

З рис. 4 видно, що температура склування знижується зі збільшенням часу обробки за допомогою екструдера. Вона досягає мінімуму при досягненні часу 3 хв, після чого майже не змінюється. Нелінійною також є поведінка стрибка теплоємності при склуванні. Це параметр різко зростає при часі екструдіювання 3 хв, а потім майже не змінюється. Отже, процеси інтеркаляції та зростання загальної площі поверхні наповнювача у полімерному нанокомпозиті значно впливають на кооперативний рух макромолекул ПЕГ. Цей рух утруднюється зі збільшенням часу обробки через стеричні перешкоди, які створюють частинки наповнювача для макромолекул полімерної матриці. Саме через ці ефекти температура склування знижується, а стрибок теплоємності при склуванні зростає.

Окрім склування, умови приготування полімерних нанокомпозитів, наповнених органоглиною значно впливають і на процеси плавлення. З рис. 4 видно, що форма максимумів, які відповідають плавленню полімерної матриці значно змінюється зі збільшенням часу обробки системи за допомогою екструдера. Уже після 2 хв змішування на графіках після основного максимуму з’являється додатковий, інтенсивність якого збільшується зі збільшенням часу обробки. Природа додаткового максимума, ймовірно, пов’язана з виокремленням окремої кристалічної фази. На нашу думку, ця фаза утворена з граничного шару полімер-наповнювач, через що формуються кристалічні утворення на плавлення яких треба затратити більше енергії.

На рис. 5 приведена залежність температури плавлення кристалічної фази ПЕГ від часу екструдіювання.

З рис. 5 видно, що при механічному змішуванні без екструдіювання температура плавлення системи майже рівна T_m чистого ПЕГ. Така поведінка T_m свідчить про відсутність впливу неінтеркальованого ОММТ на процеси плавлення полімерної матриці. З підвищенням часу змішування температура плавлення різко спадає, що корелює зі зниженням температури склування. При обробці протягом 2 хв температура плавлення знизилася на 13 °С.

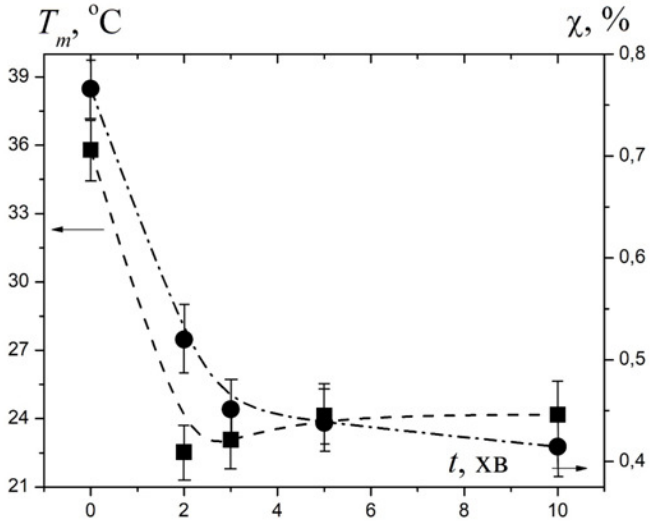


Рис. 5. Залежність температури плавлення та ступеня кристалічності від часу змішування для полімерних нанокомпозитів на основі ПЕГ та ОММТ.

З теплофізичних даних було розраховано ступінь кристалічності нанокомпозитів на основі ПЕГ та

ОММТ, використовуючи формулу (3) [12]:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,c}}, \quad (3)$$

де ΔH_m – виміряна ентальпія плавлення, $\Delta H_{m,c}$ – ентальпія плавлення 100% кристалічного полімера (для ПЕГ, $\Delta H_{m,c}$=165,5 Дж/г [12]).

Залежність ступеня кристалічності від часу екструдіювання приведена на рис 5. З рис. 5 видно, що ступінь кристалічності залежить від часу змішування полімерних нанокомпозитів. Варто відмітити, що поведінка ступеню кристалічності, визначеного з даних ДСК, аналогічна до поведінки ступеня кристалічності отриманого із результатів рентгеностурктурного аналізу. Також така поведінка повністю корелюю із поведінкою температур плавлення та склування і пояснюється процесами інтеркаляції полімерних макромолекул у міжшаровий простір ОММТ.

Висновки. У роботі проведено дослідження впливу часу змішування за допомогою екструдера нанокомпозиту на основі ПЕГ-1000 та органомодифікованого монтморилоніту на його структурні та теплофізичні характеристики. Виявлено, що час змішування значно впливає як на структурні так і на теплофізичні характеристики досліджуваних систем. За результатами рентгеноструктурного аналізу було встановлено, що міжплощинна відстань ОММТ зростає зі збільшенням часу обробки та досягає максимального значення при 3-5 хв змішування. При цьому має місце максимальна інтеркаляція макромолекул ПЕГ у міжшаровий простір ОММТ. Саме тому при такому значенні часу екструдіювання спостерігаються екстремальні значення як структурних (ступінь кристалічності) так і теплофізичних (температури плавлення та склування) характеристик досліджуваних нанокомпозитів. При інтеркаляції та частковому розшаруванні ОММТ збільшується його площа поверхні, яка здатна взаємодіяти із макромолекулами ПЕГ. Розвинена поверхня нанонаповнювача блокує процеси вільного руху макромолекул та створює перешкоди для їх укладання у кристалічні структури. Завдяки цьому процесу ступінь кристалічності досліджуваних нанокомпозитів значно знижується при зростанні часу обробки.

Отже, час змішування компонентів полімерного нанокомпозиту за допомогою екструдера рівний 3 хв є оптимальним. При цьому механічної енергії, яку поглинає система вистачає на максимальне розшарування тактоїдів ОММТ. Подальше збільшення часу обробки не приводить до покращення структурних та функціональних характеристик досліджуваних систем.

Література:

1. *Muhammed Shameem M., Sasikanth S.M., Annamalai R., Ganapathi Raman R.* A brief review on polymer nanocomposites and its applications // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol. 45, P. 2. – P. 2536-2539.
2. *Khodakarami M., Bagheri M.* Recent advances in synthesis and application of polymer nanocomposites for water and wastewater treatment // Journal of Cleaner Production. – 2021. – Vol. 296. – P. 126404.

3. *Feng Z., Adolfsson K.H., Xu Y., Fang H., Hakkarainen M., Wu M.* Carbon dot/polymer nanocomposites: From green synthesis to energy, environmental and biomedical applications // Sustainable materials and technologies. – 2021. – Vol. 29. – P. e00304.
4. *Daitx T.S., Carli L.N., Crespo J.S., Mauler R.S.*Effects of the organic modification of different clay minerals and their application in biodegradable polymer nanocomposites of PHBV // Applied Clay Science. – 2015. – Vol. 115. – P. 157-164.
5. *Білий С.А., Лисенков Е.А., Несін С.Д., Клепко В.В.* Вплив часу диспергування монтморилоніту на структуру та теплофізичні властивості систем на основі поліетиленгліколю // Полімерний журнал. – 2022. – Т. 44, № 4. – С. 283-289.
6. *Torrecillas H.V., Costa L.C., Souza A.M.C.* Influence of mixing protocol on the morphology and mechanical properties of PP/SEBS/MMT and PP/SEBS/PPgMA/MMT blends // Polymer Testing. – 2018. – Vol. 72. – P. 322-329.
7. *Kumar P., Sandeep K.P., Alavi S., Truong V.D., Gorga R.E.* Preparation and characterization of bio-nanocomposite films based on soy protein isolate and montmorillonite using melt extrusion // Journal of Food Engineering. – 2010. – Vol. 100, № 3. – P. 480-489.
8. *Delva L., Ragaert K., Degrieck J., Cardon L.*The Effect of Multiple Extrusions on the Properties of Montmorillonite Filled Polypropylene // Polymers. – 2014. –Vol. 6. – P. 2912-2927.
9. *Lysenkov E., Klymenko L.* Determination of the effect of carbon nanotubes on the microstructure and functional properties of polycarbonate-based polymer nanocomposite materials // Eastern European Journal of Enterprise Technologies. – 2021. –Vol. 12, №4. – P. 53-60.
10. *Guo F., Aryana S., Han Y., Jiao Y.* A Review of the Synthesis and Applications of Polymer–Nanoclay Composites // Appl. Sci. – 2018. –Vol. 8. – P. 1696.
11. *Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е.* Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наукова думка. – 1982. – 296 с.
12. *Chen H.W., Chang F.C.* The novel polymer electrolyte nanocomposite composed of poly(ethylene oxide), lithium triflate and mineral clay // Polymer. – 2001. – Vol. 42. – P. 9763-9769.

S.A. Bilyi, E.A. Lysenkov, S.D. Nesin, V.V. Klepko

The influence of mixing time on the structure and thermophysical characteristics of systems based on polyethylene glycol and organomodified montmorillonite

SUMMARY

The structure and thermophysical properties of polymer nanocomposite systems based on polyethylene glycol and organomodified montmorillonite were studied using the methods of X-ray structural analysis and differential scanning calorimetry. From the data of X-ray structural analysis, it was found that the optimal degree of delamination of montmorillonite, which corresponds to the maximum interlayer distance, occurs in 3-5 minutes. A further increase in the mixing time has no significant effect on the structural characteristics of the nanocomposite. On the basis of calorimetric studies, it is shown that the melting and glass transition temperatures, as well as the degree of crystallinity, reach critical values at 3 min of treatment, after which they remain unchanged. It was established that the time of extruder mixing is optimal. At the same time, the maximum intercalation takes place, which leads to an impact on the final functional characteristics of the polymer-organoclay system. It was established that extruder mixing during 3 min is optimal.

Keywords: *montmorillonite, polymer nanocomposites, interlayer distance, thermophysical properties, crystallinity.*

УДК 539.16

Герасимов О.І., Курятников В.В.
Одеський державний екологічний університет, вул. Львівська, 15, м. Одеса
E-mail: kuryatnikov1@ukr.net

Фізичне моделювання в технологіях водоочищення

В роботі вивчається вплив температурних змін (сезонного або кліматичного походження) на кінетику гравітаційного осаджування в технологіях очистки стічних вод.

Розглянуті моделі фізичних процесів, що супроводжують гравітаційне осадження дисперсних частинок у гідромеханічних відстійниках, в яких враховуються броунівський рух цих частинок, здатний, як виявляється, викликатїх коагуляцію. А коагуляція дозволяє перевести забруднюючі речовини у стан дисперсної фази із більшим розміром частинок.

В рамках розглянутої моделі встановлено, що час та швидкість осадження частинок у гравітаційних осаджувальних системах при зовнішних температурних змінах можуть помітно змінюватися. Відповідно може суттєво збільшуватися (при нагріванні ззовні), чи зменьшуватися (при охолодженні) якість очистки в осаджувальній установці, яка працює на гравітаційному принципі.

Таким чином,необхідність врахування температурних змін на процеси гравітаційного осадження частинок в очищувальних спорудах є актуальною задачею.

В роботі зроблено висновок, що з метою удосконалення існуючих технологій очищення води в умовах перепаду зовнішніх умов (температури) для більш якісного її очищення доцільними є комбінації методів очищення. Зокрема, методу гравітаційного осадження та методу електрохімічного або електрофоретичного очищення, постадійного або сумісного процесів гідромеханічного осадження забруднюючих речовин, фільтрування або флотаційних процесів.

Ключові слова: *кінетика гравітаційного водоочищення, дисперсні фази, фільтрування, флотаційні процеси*

Вступ. Очищення води – це технології підвищення безпеки споживання води та поліпшення показників її якості в процесах освітлення, пом’якшення, знесолення, знезараження тощо. Зміст технологій очищення - підготовка води до споживання з використанням фізичних, фізико-хімічних та інших методів очищення [1-2].

Актуальність цієї теми безперечна. З ростом промисловості зростає забруднення навколишнього середовища і як наслідок відбувається забруднення води.Якість питної води має відповідати вимогам державних стандартів якості та безпечності і санітарного законодавства. В Україні у 2017р. згідно законів "Про забезпечення санітарного та епідемічного благополуччя населення"[3] та "Про питну воду та питне водопостачання [4]" введені Державні санітарні норми та правила "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною"[5].

Метою роботи є використання методів фізичного моделювання дисперсних систем в технологіях очищення стічної води та прогнозування на основі

DOI: 10.18524/0367-1631.2023.61.290835

розглянутих моделей критичних режимів (зменьшення якості очистки) викликаних можливими змінами зовнішних умов (зокрема, температури). На цьому шляху в роботі розглядаються наступні питання:

- використання методів фізики аеродисперсних систем в технологіях очищення води;
- вплив температурних змін (скажімо, сезонного або кліматичного походження) на кінетичні процеси у гравітаційних осаджувальних системах, зокрема, на розрахунки параметрів гідромеханічних відстійників стічних вод;
- визначення параметрів процесів водоочищення.

Висновки роботи та практичне значення роботи стосуються рекомендацій щодо вдосконалення технологічних процесів контролю якості та очищення води.

1. Класифікація води та забруднюючих її домішок. Воду класифікують як питну і як промислову [1-2,6].Забруднення води у більшості випадків пов’язане з наявністю в ній дисперсної фази різноманітних речовин. В залежності від фізичного стану фаз у воді утворюються такі дисперсні системи: суспензії, емульсії і піни. Дисперсна фаза складається з частинок різного розміру. Стічні води є полідисперсними гетерогенними агреативно-нестійкими системами[1,2,6].

Класифікація домішок за їх фазово-дисперсним станом: а) гетерогенні системи: I - розмір частинок 0.1мкм - 1мкм (суспензії, емульсії, мікроорганізми та планктон); II - колоїдні розчини, розмір частинок 0.1мкм – 0.01мкм (золі та розчини високомолекулярних сполук). б) гомогенні системи: III - молекулярні розчини, розмір частинок 0.01 – 0,001мкм (гази, розчинні у воді, органічні речовини); IV - іонні розчини, розмір частинок 0.001мкм (солі, кислоти, основи).

Традиційні технології очищення води на перших своїх стадіях пов’язані з гідромеханічними методами, які ще не забезпечують потрібну якість. Вони все ще залишають за собою шкідливі речовини. У наступних стадіях частіше стали використовувати більш сучасні методи, такі як фільтри зворотного осмосу, методи та технології, які дозволяють знешкодити сучасні види забруднень. Ці види забруднень характерні ультрамікроскопічним розміром 0,01мкм частинок дисперсної фази, якими можуть бути органічні високомолекулярні речовини, у тому числі віруси та бактерії.

Практично усі види забрудненої води для їх очищення потребують використання тих чи інших методів фізики дисперсних систем, зокрема електрофоретичних методів, доцільність яких залежить від характеру забруднення.

Потрібно виявити залежності якості води від багатьох умов забруднення та очищення, зокрема від кліматичних змін. Саме ці залежності і визначають сучасні технології очищення води та є предметом спеціального науково-практичного розгляду.

2. Аналіз впливу температурних змін сезонного або кліматичного походження на кінетичну стійкість гравітаційних осаджувальних систем. На початкових стадіях очищення води від забруднень зазвичай використовують

гідромеханічні методи (фільтрування, осадження під дією гравітаційних або відцентрових сил), які дозволяють видалити з води частинки різноманітних включень[6, 7].

Завислі в рідині частинки, маючи певну масу, у гравітаційному полі Землі поступово осідають (якщо їхня густина більша за густину рідини) або спливають, якщо їхня густина менша за густину рідини. Швидкість руху частинок залежить від їхньої маси, а також від в'язкості рідини, яка змінюється з температурою.

Осіданню (або спливанню) перешкоджає броунівський рух, який прагне порушити механізм стоксівського осадження, розподілити частинки рівномірно по всьому об'єму. Тепловий рух молекул води впливає на швидкість осадження дуже маленьких частинок, тобто має бути мінімальний розмір d частинок, який близький до середньої довжині вільного пробігу молекул води. Нижче цього розміру має відбуватися хаотичний броунівський рух частинок з відхиленням від закону Стокса.

Якщо дисперсна фаза за порівняно короткий час осідає на дно або спливає на поверхню, система є кінетично нестійкою.

Якщо частинки дисперсної фази досить малі й броунівський рух повністю перешкоджає їхньому осадженню, система пребуває у кінетично стійкому стані.За таких умовочищення системи має відбуватися дуже повільно, або не відбуватися взагалі.

Унаслідок броунівського руху в полідисперсній системі має встановлюватися певний розподіл частинок за висотою вздовж дії сили тяжіння.

Для аналізу впливу температурних змін сезонного або кліматичного походження на кінетичну стійкість гравітаційних очищувальних систем розглянемо осадження твердих сферичних частинок у воді. Прикладом такої системи може бути суспензія піску у воді, або емульсія олійних частинок у воді.

Визначимо залежності в’язкості води і коефіцієнту дифузії броунівських частинок у воді від температури. В’язкість води будемо визначати за даними, приведенимиу довіднику [8].

Розрахунки середнього броунівського зміщення частинок Δx і коефіцієнтів дифузії проведемо за класичною теорією Смолуховського, що описує тепловий хаотичний рух дисперсних частинок у рідині чи в газі [6, 9]:

$$\Delta x^2 = \frac{2RTt}{6\pi\eta N_A \cdot r}, \qquad (1)$$

де Δx – середнє зміщення частинки за час t; η – коефіцієнт в'язкості середовища; r – радіус частинки; T – температура в К; N_0 – число Авогадро ($N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$); R - універсальна газова стала.

За формулою Ейнштейна для теплового руху броунівських частинок

$$\Delta x = \sqrt{2Dt}, \qquad (2)$$

де D – коефіцієнт дифузії частинок, які перебувають у броунівському русі, t – час, за який відраховується зміщення Δx.

З порівняння формул (1) та (2) може бути знайдено коефіцієнт дифузії

$$D = \frac{RT}{3\pi\eta N_A d}, \tag{3}$$

де $d = 2r$ – діаметр частинок.

Розглянемо стоксівський гравітаційний механізм осадження (спливання) дисперсних частинок.

На завислу у воді частинку діаметра $d_ч$ діють сила тяжіння, яка спрямована вертикально донизу:

$$G = m_ч g = \pi \frac{d_ч^3}{6} \rho_ч g \tag{4}$$

та виштовхувальна (архімедова) сила, що дорівнює вазі рідини в об'ємі частинки і спрямована, відповідно, вертикально вгору,

$$A = \pi \frac{d_ч^3}{6} \rho_0 g, \tag{5}$$

де ρ_0 – густина води.

Рівнодіюча цих двох сил дорівнює

$$G - A = \pi \frac{d^3}{6} g\left(\rho_ч - \rho_0\right), \tag{6}$$

де $\rho_ч$ – густина речовини частинки.

Швидкість осадження v_S визначається із умови рівності цієї рівнодіючої сили та сили опору водного середовища:

В якості сили опору виберемо відому силу Стокса F_c:

$$F_c = 6\pi\eta r v. \tag{7}$$

Відповідну швидкість стоксівської седиментації v_S знаходимо за формулою:

$$v_s = \frac{g d^2 \left(\rho_ч - \rho_0\right)}{18\eta}. \tag{8}$$

З (8) видно, як швидкість осадження частинки зростає із збільшенням її діаметра та зменшенням в'язкості води.

Якщо в рамках розглянутої моделі вважати, що частинка рухається рівномірно, то зміщення x за одну секунду прямо пропорційно квадрату діаметра частинки і обернено пропорційне в'язкості води.

Якщо покласти, що швидкість осадження v_S (8) постійна

$$x = v_S \cdot t, \tag{9}$$

то гравітаційне осадження частинки може бути параметризовано за формулою

$$x = \frac{g d^2}{18\eta} \cdot \rho^* \cdot t, \tag{10}$$

де $\rho^* = \rho_ч - \rho_0.$ (11)

В табл. 1 приведені дані розрахунків швидкостей осідання частинок пригравітаційному осадженні і броунівській дифузії в термінах зміщень частинок x і Δx за 1 с. В табл. 1: X– гравітаційне осадження, а Δx – броунівське зміщення за 1с сферичних частинок суспензії. З таблиці видно, що швидкість стоксівського осідання у температурному інтервалі T від 273 К до 323 К зростає

Таблиця 1.Гравітаційне осадження x(в мкм) та броунівське зміщення Δx (в мкм) за 1с сферичних частинок суспензії діаметром d і густиною ρ= 2000 кг/м^3 у воді (в'язкість η в 10^{-3} Па) при різних температурах T (в К)

T	η	d=60 мкм		d=20 мкм		d=5 мкм		d=2 мкм		d=1 мкм		d=0.5 мкм		d=0.1 мкм	
		x	Δx	x	Δx	x	Δx	x	Δx	x	Δx	x	Δx	x	Δx
273	1.7865	1100	0.22	120	0.39	8.0	0.78	1.3	1.2	0.31	1.7	0.08	2.5	0.002	5.5
278	1.5138	1300	0.23	150	0.40	9.0	0.81	1.5	1.3	0.37	1.8	0.09	2.6	0.003	5.7
283	1.3037	1500	0.25	170	0.44	11	0.88	1.7	1.4	0.43	2.0	0.11	2.8	0.004	6.2
288	1.1369	1800	0.27	190	0.47	12	0.94	2.0	1.5	0.49	2.1	0.12	3.0	0.005	6.7
293	1.0019	2000	0.29	220	0.51	14	1.02	2.2	1.6	0.56	2.3	0.14	3.2	0.006	7.2
298	0.8909	2200	0.31	250	0.54	16	1.09	2.5	1.7	0.62	2.4	0.16	3.4	0.007	7.7
303	0.7982	2500	0.33	280	0.58	17	1.16	2.8	1.8	0.69	2.6	0.17	3.7	0.008	8.2
313	0.6540	3100	0.38	340	0.65	21	1.30	3.4	2.1	0.86	2.9	0.21	4.1	0.009	9.3
323	0.5477	3600	0.40	390	0.71	25	1.41	4.0	2.2	1.01	3.2	0.25	4.5	0.01	10

Таблиця 2. Розрахунки параметра осадження $b = \frac{v_s^2}{2D}$ твердих сферичнихчастинокдіаметром d і густиною ρ = 2000 кг/м^3 у воді(в'язкість η в 10^{-3} Па) при різних температурах T (в К)

T	η	d=60 мкм b,10^4	d=20 мкм b,10^4	d=5 мкм b	d=2 мкм b	d=1 мкм b	d=0.5 мкм b,10^{-4}	d=0.1 мкм b,10^{-6}
273	1.7865	2480	9.0	100.0	1.20	0.032	9.0	0.31
278	1.5138	3238	14.4	123.2	1.32	0.040	12.2	0.42
283	1.3037	3540	15.2	156.2	1.53	0.048	15.2	0.48
288	1.1369	4096	16.0	163.8	1.72	0.053	16.0	0.53
293	1.0019	4624	19.4	187.7	1.88	0.058	19.4	0.61
298	0.8909	5127	21.2	213.2	2.10	0.068	21.2	0.64
303	0.7982	5595	25.0	216.1	2.31	0.073	22.1	0.79
313	0.6540	6708	28.1	272.2	2.76	0.084	27.0	0.85
323	0.5477	8172	30.2	324.0	3.28	0.102	31.4	1.00

більш, ніж в 3 рази. Також помітно зростає швидкість дифузійного осідання, але у меншій ступені.

Порівняння даних (табл. 1) середнього зміщення Δx частинки у процесі теплового руху із значеннями шляху x в процессі стоксівського осідання за такий же час (фактично за t =1 с) показує, що для частинок, діаметр яких більше декількох мікрон, тепловий рух не є суттєвим і частинки осідають так, що режим осадження можна вважати кінетично нестійким. При цьому швидкість їх осідання у досліджуваному інтервалі температур із зростанням температури збільшується у 3 рази при інших незмінних параметрах.

Треба зауважити, що частинки розміром менше 1мкм рухаються, головним чином, хаотично. У цьому випадку очищення відбувається за рахунок броунівської дифузії.

Моделлю процеса очистки у режимі кінетично нестійкого стоксівского осадження може бути рівномірний рух із швидкістю v_S границі розділу між очищеною водою зверху (у випадку суспензій важких частинок), або очищеною водою знизу (у випадку емульсій легких речовин) та забрудненою водою.

У випадку важких суспензій вода очищується, починаючи з верхнів шарів, і границя розділу рухається донизу, а у випадку легких емульсій очищуються спочатку нижні шари води і границя розділу рухається вгору.

Якщо границя розділу знаходиться на половині висоти колони очищеної та неочищеної води, приймемо, що ефективність очищення води складає 50%.

При цьому час очищення дорівнює $t = \dfrac{h}{v_S}$, де h – товщина шару очищеної води.

При ламінарному русі стічної води у каналі очищувальної споруди за вищенаведений час, за який очищується 50% води, потік має пройти половину довжини каналу. Зауважимо, що чіткість границі розділу залежить від того, наскільки система немонодисперсна.

Перехід системи від одного режиму до другого (від стоксівського осадження до хаотичного броунівського руху), характеризується певним критичним розміром (критичним діаметром). Це діаметр частинок, який розділяє границі дії механізму гравітаційного осадження від дії механізму броунівської дифузії.

Моделювання процесів переносу дрібнодисперсної суміші в потоці є достатньо вивченою задачею. Наприклад в [1], розвинута статистична теорія, кінцевим результатом якої є гаусовий закон розподілу суміші в потоці. В роботі [10] розвинуті, так звані, камерні дифузійні моделі, які пов'язані з розв'язанням диференціальних рівнянь переносу типу (12), які в загальному випадку.враховують також наявність та вплив джерел забруднень (скидів)

$$\partial C / \partial t + \partial (u_i C) / \partial x_i = \partial / \partial x_i (D_i \partial C / \partial x_i) + \sum_j R_j , \qquad (12)$$

де C – концентрація частинок, X_i – координата, u_i – швидкість конвективної складової уздовж X_i, D_i – коефіцієнт дифузії, R_j – потужність джерел скиду.

Рівняння конвективної дифузії в формі (12) має цілу низку часткових розв'язків, які відповідають власним початковим умовам [11]. Фундаментальний розв'язок рівняння (12) за умов відсутності дії зовнішніх джерел $\sum R_j = 0$, має вигляд

$$C(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\exp\left(-\frac{(x-ut)^2}{4Dt}\right) . \qquad (13)$$

Користуючись отриманим розв'язком, можна ввести розмірний параметр $u^2/4D$, який у асимптотичній границі (характерний час дифузії набагато більше характерного часу конвекції) розділяє конвективний і дифузійний режими переносу(осадження). Позначимо його $b/2$, де

$$b = \frac{v_s^2}{2D} \ , \ c^{-1} \qquad (14)$$

і показуєу скільки разів за час t = 1с квадрат зміщення x^2 дисперсних частинок при стоксівському осадженні більше за квадрат середнього зміщення частинок Δx^2 при їх броунівському русі. Дані його розрахунків приведені в таблиці 2, звідки видно, що із збільшенням температури параметр b збільшується у 3 рази в температурному інтервалі, що досліджується, а це значить, що час осадження скорочується у 3 рази.

Підставляючи у рівність (14) формули (3) і (8), отримуємо вираз, який зв'язує діаметр сферичних частинок d і температуру при завданих значеннях параметра b.

$$d_{кр}^5 = \frac{18\cdot 12\cdot RT\eta}{\pi g^2 N_A \rho^{*2}}\cdot b. \qquad (15)$$

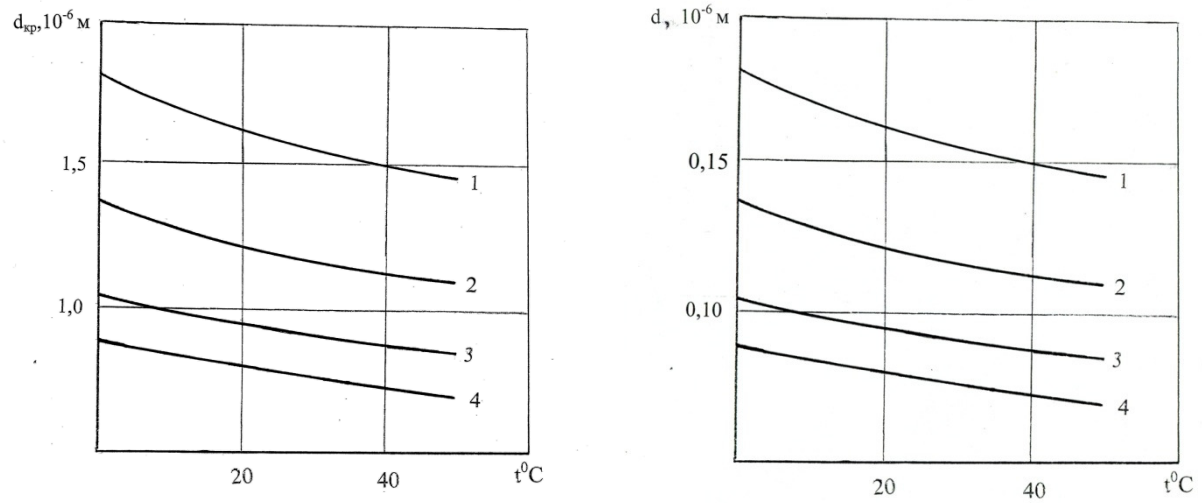
Вважаючи параметр b рівним 1 $с^{-1}$, отримаємо вираз для критичного діаметру $d_{кр}$ сферичних частинок

$$d_{кр}^5 = \frac{18\cdot 12\cdot RT\eta}{\pi g^2 N_A \rho^{*2}}\cdot 1c^{-1}. \qquad (16)$$

За допомогою (15) проведені чисельні розрахунки діаметру d частинок в дифузійному режимі броунівського їх руху (b = 10^{-5}, $с^{-1}$).За допомогою (16) проведені розрахунки критичного діаметру $d_{кр}$ частинок. Тобто розрахунки проведені для двох значень параметра b . Відповідні результати представлені в таблиці 3 і на рис. 1.

Розрахунки показують, що діаметр частинок d та критичний діаметр частинок $d_{кр}$ суттєво залежать від густини речовини частинок і температури, і у розглянутому температурному інтервалі зменшуються з температурою на 20 – 30%. Тобто критичний діаметр частинок з підвищенням температури зміщується у бік менших значень (рис.1а), а частинки з розміром 0.1 мкм (параметр b = 10^{-5} $с^{-1}$) рухаються за законом броунівської дифузії, що можна було очікувати.

Обговорюючи доцільність прийняття параметра осадження b у якості критерію кінетичної стійкості системи, відмітимо, що такий підхід дозволяє, по-перше, виявити залежність процеса осадження від температури, а по-друге – отримати у розрахунках цілком реальні значення фізичних величин, зокрема,



а) $b = 1c^{-1}$ $b = 10^{-5}\,\text{с}^{-1}$

Рис.1. Залежності від температури критичного діаметра частинок (а) і діаметра частинок у дифузійному режимі осадження (б) у воді при густині ρ*: 1 – 500 кг/м^3; 2 – 1000 кг/м^3; 3 – 2000 кг/м^3; 4 – 3000 кг/м^3.

критичний діаметр завислих у воді частинок, нижче якого змінюється ефективністьмеханізмів фізичних процесів очищення.

Так як швидкість осадження прямо пропорційна квадрату діаметра частинок, то час їх осадження при підвищенні температури на 50° скорочується майже у 3 рази.

Швидкість осадження частинок має залежити від форми частинок. Вона зазвичай менше швидкості осадження сферичних частинок. Тоді для несферичних частинок у розрахункових формулах використовують еквівалентний діаметр d_e, який визначають за об'ємом $V_ч$ або площею перерізу частинки S.

3.Розрахунки відстійників. Відстоювання стічних вод проводять в відстійниках, які являють собою прямокутні резервуари, що нагадують звичайні басейни. Вода рухається з одного кінця відстійника до іншого. Глибина відстійника зазвичай дорівнює від 1.5 до 4 м, довжина 12 - 48 м, ширина каналу 3 - 6 м [7, 9].

Проведемо розрахунки параметрів відстійника для очищення стічної води від дисперсних частинок, показники осадження яких надані у таблицях 1-2 Для очищення стічної води час перебування її в апараті має бути більше часу осадження частинок критичного діаметра $d_{кр}$ або в межі часу, необхідному для осадження їх на дно апарату із заданої висоти. Тобто, для розрахунків осадження частинок з діаметром більше критичного користуємося моделлю стоксівського осадження.Вважаючи, що висота шару освітленої води H = 2м, знайдемо час осідання частинок діаметром 5 мкм з густиною ρ* = 1000 кг/м^3 при температурах 273 К та 323 К.Час осідання частинок дорівнює $\tau = \dfrac{h \cdot 1c}{x}$.

При температурі T = 273 К час осідання $\tau_{273} = 250 \cdot 10^3$ с = 69 годин, а при T = 323 К час осідання $\tau_{323} = 40 \cdot 10^3$ с = 22 години, тобто у 3 рази менше.

Знайдемо швидкість потоку стічної води уздовж апарату, якщо відомо, що довжина каналу L= 48 м. Швидкість потоку стічної води уздовж апарату дорівнюватиме $v_{273} = \frac{L}{\tau_{273}} = \frac{48}{69} = 0.7$ м/год, а $v_{323} = \frac{48}{22} = 2.2$ м/год.

Розрахунки показують, що сезонні або кліматичні температурні зміни помітно впливають на режим роботи відстійників, швидкість якої має змінюватися у 3 рази.

Продуктивність відстійника по очищеній воді $Q_{осв}$ виразимо рівнянням

$$Q_{осв} = v_n \cdot B \cdot H; \qquad (17)$$

де v_n – швидкість потоку стічної води уздовж апарату; B– ширина відстійника, м; H – висота шару освітленої води; h– глибина відстійника, м.

Кількість стічної води, яка потрапляє у відстійник: $Q = v_n BH$

Продуктивність відстійника по освітленій воді $Q_{осв}$ за 1 с дорівнює

$$Q_{осв} = \frac{15000}{3600 \cdot 24} = 0.17 \text{ м}^3/\text{с}.$$

Ефективність очищення води дорівнює $Q_{осв} / Q = H / h$.

Якщо глибина відстійника дорівнює 4 м, а висота шару освітленої води H дорівнює 2 м, то ефективність відстоювання буде досягати 50%.

Сезонні або кліматичні змінення температури впливають на процес гравітаційного осаджування і змушують утримувати оптимальні режими осадження очисних систем. Для цього можуть бути використані автоматичні системи управління, які мають бути настроєні на певний сигнал від датчиків або сенсорів, слідкуючих за степенем очищення, наприклад, прозорістю стічної води.

Якщо система частинок полідисперсна, то осаджуватися будуть тільки частинки, у яких діаметр більше критичного. Очищення води буде не повним. Проте внаслідок агломерації дрібних частинок, діаметр яких менше критичного, очищення може продовжуватися, але з іншою швидкістю, яка може змінюватися в декілька разів [1-2,9].

Метод розрахунків гравітаційного відстоювання та очищення можна використовувати також для промислових вод із домішками нафти, смол та жирів, тобто емульсій, у яких дисперсна фаза має нижчу густину у порівнянні з водою.

В результаті проведеного аналізу встановлено, що вплив температурних сезонних або кліматичних змін на кінетичну стійкість водних систем – суспензій або емульсій існує і він достатньо суттєвий.Час осідання частинок у гравітаційних системах при підвищенні температури на 50 К скорочується майже у 3 рази. Відповідно у 3 рази може збільшуватися (або при охолодженні зменшуватися) ефективність роботи гравітаційної осаджувальної установки, що свідчить про потребу врахування температурних змін на процеси гравітаційного осадження частинок у очищувальних спорудах.

4. Коагуляція, флокуляція і флотаціяу в змуленій воді. Ці процеси мають бути застосувані для очищення води від дрібних частинок з діаметром,

Таблиця 3. Розрахунки критичного діаметра $d_{кр}$ (в мкм) сферичних частинок у воді при b =1 і густині ρ*

Температура T, K	ρ*, в кг/м^3					
	200	500	1000	$\sqrt{2}\cdot 1000$	2000	3000
273	2.60	1.8	1.36	1.18	1.03	0.89
278	2.55	1.75	1.32	1.15	1.00	0.85
283	2.45	1.70	1.28	1.12	0.97	0.83
288	2.39	1.65	1.23	1.09	0.94	0.81
293	2.34	1.62	1.22	1.07	0.93	0.80
298	2.30	1.61	1.20	1.04	0.91	0.77
303	2.25	1.56	1.18	1.03	0.89	0.75
313	2.18	1.51	1.14	1.02	0.86	0.73
323	2.11	1.47	1.11	1.00	0.85	0.71

меншим за критичний. У забруднену воду потрібно додавати коагулянти. При коагуляції має відбуватися злипання дрібних частинок у великі конгломерати (пластівці, флокули), які швидко осідають під дією сили тяжіння.

Зближення колоїдних частинок, яке потрібно для коагуляції, відбувається в результаті броунівського руху. Так як колоїдні частинки мають слабкий негативний заряд, а пластівці коагулянтів - слабкий позитивний заряд, то між ними виникає взаємне протягування [2, 9].

В теорії коагуляції Смолуховського кінетика процесу визначається парними зіткненнями колоїдних частинок. Швидкість коагуляції залежить від концентрації електроліту та дорівнює $k(n_o - n_x)^2$. Кількість частинок в одиниці об'єму води за час τдля швидкої коагуляції $n\tau$ визначається за формулами

$$n_\tau = n_o/(1+\tau/T_{½}), \qquad \text{або} \qquad \frac{n_0}{2} = \frac{n_0}{1+kn_0\cdot T_{1/2}}, \tag{18}$$

а для повільної коагуляції

$$n_\tau = n_o/[1+\psi(\tau/T_{½})], \tag{19}$$

де k – константа коагуляції, n_o – початкова концентрація частинок; $T_{½}$ – час коагуляції, за який кількість частинок в одиниці об'єму води зменшується удвічі; ψ – коефіцієнт ефективності зіткнень частинок, що являє собою деяку функцію в теорії коагуляції Смолуховського. При ψ = 1 настає швидка коагуляція, при якій всі зіткнення частинок закінчуються утворенням агрегатів, при ψ = 0 зіткнення не ведуть до утворення агрегатів. Електрична зарядженість частинок суттєво впливає на їх агрегацію. Оскільки великі частинки при осіданні захоплюють за собою більш дрібні, в полідисперсних колоїдних системах коагуляція відбувається швидше, ніж в монодисперсних.

Для очищення води також широко використовуються флокуляція і флотація.

Флокуляція – процес агрегації зважених частинок при додаванні в стічну воду високомолекулярних сполук - флокулянтів. При флокуляції агрегація відбувається не тільки при безпосередньому контакті частинок, але і в

результаті взаємодії молекул адсорбованого на частинках флокулянту [1, 2, 6]. Механізм дії флокулянтів заснований на явищі адсорбції молекул реагенту на поверхні колоїдних частинок, утворення тривимірної структури молекул реагенту, на злипанні колоїдних частинок за рахунок дії сил Ван-дер-Ваальса.

Флотацію, як процес молекулярного прилипання дисперсних частинок до поверхні розділу газових бульбашок і рідини, застосовують для видалення з води нерозчинних дисперсійних домішок, поверхнево-активних речовин, для очищення стічних вод целюлозно-паперового, шкіряного, нафтопереробних виробництв [1, 2, 6].

5. Зворотний осмос і ультрафільтрація в розчинах стічних вод. Системи зворотного осмосу створені для очищення води методом пропускання її крізь спеціальну зворотноосмотичну мембрану під високим тиском. Напівпроникні мембрани вибірково пропускають розчинник і повністю або частково затримують молекули розчинених в них речовин, під тиском, що перевищує осмотичний тиск. У основі цього методу лежить явище осмосу - довільного переходу розчинника (води) в розчин крізь напівпроникну мембрану. Осмотичний тиск π в розчині змушує розчинник переходити крізь мембрану. Створивши над розчином тиск p_1, який дорівнюєосмотичному, осмос зупиняється і настає стан рівноваги. Якщо над розчином створити додатковий тиск p_2, що перевищує осмотичний тиск π на величину Δp, то перехід розчинника буде відбуватися у зворотному напрямку і тоді процес матиме характер зворотного осмоса [1]. Величина осмотичного тиску π для розчинів може бути визначена за допомогою рівняння Вант-Гоффа:

$$\pi = \beta \cdot R \cdot T \frac{C}{M}, \qquad (20)$$

де β = (1+α) – коефіцієнт Вант-Гоффа; α – ступінь дисоціації розчиненої речовини; R – газова стала; T – абсолютна температура розчину; C – концентрація розчиненої речовини; M – молекулярна маса розчиненої речовини.

Механізм дії пористої мембрани полягає в тому, що її пори достатньо великі, щоб пропускати молекули розчинника, але занадто малі, щоб пропускати молекули розчинених речовин. При зворотному осмосі мембраною затримуються як високомолекулярні речовини, так і більша частина низькомолекулярних речовин, а проходить крізь пори мембрани тільки майже чистий розчинник [1, 2,9].

Як можна побачити з формули (20), величина осмотичного тиску зростає з температурою, а значить має зростати і величина додаткового тиску P_2 над розчином, яким являє собою забруднена вода. А врахування цього температурного впливу – це також спосіб оптимізації і підвищення ефективності проесів очищення води.

6.Електричні методи очищення забрудненої води – це методи електролізу, електрокоагуляції, электрофлокуляції, електрофлотації, електрофорезу і електродіалізу, методи анодного окислення і катодного відновлення.

Ці методи мають бути застосовані у комбінації з розглянутими методами для повного очищення води від субмікронних частинок. Фізичні механізми методів, що пропонуються, дозволяють це зробити. Процеси в цих методах протікають, зазвичай одночасно. Вони відбуваються на електродах при проходженні через стічну воду постійного електричного струму [1, 2 ,9].

В процесах електролізу під дією струму у воду переходять катіони металів, які, зустрічаючись з гідроксильними групами, утворюють гідроксиди металів у вигляді пластівців, і настає інтенсивна коагуляція. При електролізі води на аноді утворюються бульбашки кисню, а на катоді збирається водень. Відбувається процес електрофлотації.

Вплив температурних факторів у цих технологічних процесах доводять довідникові дані [12] про електропровідність дистильованої у вакуумі води, яка змінюється більш, ніж на порядок від $1.47\cdot10^{-8}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$ до $18.9\cdot10^{-8}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$ при зростанні температури від 271 К до 323 К, тобто у досліджуваному нами інтервалі. За даними [8], наприклад постійна іонізації води у такому ж температурному інтервалі зростає майже на 2 порядки (від $0.114\cdot10^{-14}$ моль^2 кг$^{-2}$ при T = 273 К до $9.61\cdot10^{-14}$ моль^2 кг$^{-2}$ при T = 333 К). При цьому відомими є дані, наприклад [15] про вплив іонізації та інших електрофізичних факторів на ефективність бактерицидної обробки води, її знезараження та мікробіологічні показники.

Ефективність електричних методів очищення забрудненої води та її знезараження [12] залежать від струмових параметрів і втрат електроенергії на одиницю об’єму знезараженої води. Уведений [13] комплекс, від якого залежить бактерицидний ефект знезараження води, дорівнює q/P, де q – витрати води, P – електрична потужність, яка прямо пропорційна електропровідності. При цьому бактерицидний ефект за їх експериментальними даними змінюється від 0 до 90% майже лінійно при зміні бактерицидного комплекса q/P від 0 до 50 м^3/Дж. Користуючись цими даними, можна стверджувати, що температурні коливання в очищувальній воді суттєво змінять ефект знезараження води в досліджуваному інтервалі температур завдяки існуванню температурної залежності електропровідності води.

Рух заряджених мікронних та ультрамікронних частинок під дією сил неоднорідного зовнішнього електричного поля, електрофорез [14] створює перспективну технологію очитски. Досліджень в цьому напряму ще не зовсім достатньо для використання у якості надійної технологій очищення води.

Практично усі види очищення потребують використання тих чи інших методів фізики дисперсних систем. Сучасними і ефективними можуть бути системи, які використовують явища зворотного осмосу, методи та технології, які дозволяють знешкодити забруднення з ультрамікроскопічним розміром 0,01мкм частинок дисперсної фази, якими можуть бути органічні високомолекулярні речовини, у тому числі віруси та бактерії.

Висновки. Таким чином можна зробити наступні висновки:

1. Встановлено, що вплив температурних змін водних систем – суспензій або емульсій є помітним.При зезонних або кліматичних коливаннях темпера-

тури швидкість осідання дисперсних частинок у гравітаційних осаджувальних системах може змінюватися у 2-3 рази. Відповідно може збільшуватися (або при охолодженні зменшуватися) ефективність роботи гравітаційної осаджувальної установки. Це свідчить про необхідність врахування температурних змін у конструктивних параметрах очищувальних спорудах, дія яких базується на механізмах гравітаційного осадження.

2. Запропонований для оцінки кінетичної стікості дисперсійної системи параметр осадження b, який входить у розв'язок задачі про конвективну дифузію, дозволив виявити його фізичні особливості і знайти температурні залежності деяких параметрів розглянутих фізичних процесів, що свідчить про доцільність використання його у розрахунках систем гравітаційного очищення води.
3. Проаналізована можливість удосконалення існуючих методів і технологій очищення води шляхом врахування температурних впливів і досягнення оптимальних режимів роботи осаджувальних систем, потрібність комбінації цих методів, наприклад, в процесах коагуляції, флотації та ін., а також постадійного або сумісного процесів очищення.
4. На різних стадіях технологій очищення,з метою підвищення якості,та зменшення негативного впливу з боку підвищення температури, можутьбути застосованими інші методи очищення, наприклад такі, що використовують коагулянти, які дозволяють перевести забруднюючі речовини у стан дисперсної системи, або електрофоретичні методи. Вплив температурних факторів в технологіях очищення, де використовуються ці методи, теж потрібно враховувати.

Література:

1. *Герасимов О.І.* Технології захисту навколишнього середовища: підручник / Одеськ. держ. еколог. ун-т. Одеса: ТЕС, 2019. - 268 с.
2. *Герасимов О.І.* Теоретичні основи технологій захисту навколишнього середовища. Навчальний посібник. Одеса: ТЕС, 2018. - 228с.
3. «Про забезпечення санітарного та епідемічного благополуччя населення» № 4005-XII від 24.02.94, ВВР, 1994, № 27, ст.219
4. "Про питну воду та питне водопостачання" № 2047-VIII від 18.05.2017
5. Державні санітарні норми та правила "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" (ДСанПіН 2.2.4-171-10).2017.
6. *Ветошкин А.Г. Таранцева К.Р.* Технологии защиты окружающей среды. (Теоретические основы) Учебное пособие. Пенза, 2004, - 249 с. http://window.edu.ru/resource/888/36888/files/stup114.pdf
7. *Курятников В.В., Співак А.Я, Кільян А.М.* Конструювання та інженерно-фізичні принципи систем захисту довкілля: конспект лекцій/ Одеса: ОДЕКУ, 2019. 60 с.
8. *Дж. Кэй, Т.Лэби.* Таблицы физических и химических постоянных. Гос. Издательство физико-математической литературы. - М.: 1962, 247 с.

9. Основи технології захисту навколишнього середовища. Сайт кафедри загальної та теоретичної фізики ОДЕКУ. URL: www.dpt12s.odeku.edu.ua
10. *Курятников В.В.* Моделювання міграції радіонуклідів у грунті та грунтово-екологічний радіаційний моніторинг. Матеріали доповідей Міжнародної заочної мультимедійної (інтернет) конференції «Роль фізики в розвитку міждисциплінарних напрямків», 2-5 травня, 2016, Одеса, ТЕС,2016, с.35-38
11. *Полянин А.Д.* Справочник по дифференциальным уравнениям математической физики. - М.: ФМЛ, 2001. - 576 с.(с.64)
12. Справочник химика. т.1 Под ред. ак. *Б.П. Никольского.* Химия. Ленинградское отд., 1971, - 1072 с.
13. *Абдалиев У.К. и др.* Обеззараживание сточных вод с использованием электрического поля и эффекта кавитации. Збірник наукових праць Міжнародної конференції «Наука в епоху дисбалансів», Київ, 30 квітня 2014 р.: Центр наукових публікацій, 2014, - 123 с.
14. *Aliotta F., Gerasymov O., Calandra P.* Electrospray Jet Emission: An Alternative Interpretation Invoking Dielectrophoretic Forces //Intelligent Nanomaterials: Second Edition. 2016. P. 51-90.http://doi.org/10.1002/9781119242628.ch3

O.I. Gerasymov, V.V. Kuriatnykov

Physical modeling in water treatment technologies

Summary

In most cases, water pollution is associated with the presence in it of a dispersed phase of various substances, which, depending on its physical state, forms various polydisperse heterogeneous aggregate-unstable systems: suspensions, emulsions, and foams.

The paper analyzes the application of physical models for the description of complex dispersed systems, analyzes the possibilities of classic modeling methods and the limits of the application of the considered models.

The paper studies the influence of temperature changes (of seasonal or climatic origin) on the kinetics of gravitational sedimentation in wastewater treatment technologies.

Considered models of physical processes accompanying the gravitational deposition of dispersed particles in hydromechanical sedimentation tanks, which take into account the Brownian motion of these particles, capable, as it turns out, of causing coagulation. And coagulation makes it possible to transfer pollutants into a state of dispersed phase with a larger particle size.

Within the framework of the considered model, it was established that the time and speed of particle sedimentation in gravity sedimentation systems may change significantly with external temperature changes. Accordingly, the quality of cleaning in a sedimentation plant, which works on the principle of gravity, can significantly increase (when heated from the outside) or decrease (when cooled).

Thus, the need to take into account temperature changes in the processes of gravitational sedimentation of particles in treatment facilities is an urgent task.

The paper concluded that in order to improve the existing technologies of water purification in the conditions of a change in external conditions (temperature), combinations of purification methods are appropriate for better water purification. In particular, the method of

gravity sedimentation and the method of electrochemical or electrophoretic purification, gradual or simultaneous processes of hydromechanical sedimentation of pollutants, filtering or flotation processes.

The practical significance of the work lies in the fact that it concerns the search for ways to improve the existing technological processes of water purification and increase its quality.

Key words: *kinetics of gravity water purification, dispersed phases, filtration, flotation processes*

Фізика аеродисперсних систем. – 2023. – № 61. – С.32-42

УДК 538.9:537

Козицький С. В.
Національний університет "Одеська морська академія"
svkozytskyi@gmail.com

Мікро- та нанорозмірні кристали сульфіду цинку отримані методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється

*В роботі наведені результати, які демонструють, як методом синтезу високотемпературного, що самопоширюється (СВС, англ. self-propagating high-temperature synthesis) можна отримувати кристали **ZnS** різних розмірів. Процес СВС можливий за рахунок екзотермічного реагуванні у системах з суміші порошків **Zn** та **S**, оскільки виділяється велика кількість тепла (ентальпія утворення, 202 кДж/моль).*

Пресовані порошки Zn та S у стехіометричному співвідношенні поміщали в реактор, заповнений Ar або N до тиску P>0.5 МПа. Після ініціювання реакції запалюванням хімічна реакція поширюється по суміші компонентів і ми отримуємо зразок у вигляді зливка. Кристали ZnS з характерним розміром ~ 30 мкм отримані в традиційній твердофазній реакції СВС.

Після проходження хвилі горіння продовжується реагування компонентів паралельно з процесами кристалізації, що викликає утворення активного середовища, де відбуваються процеси самоорганізації. У ряді синтезованих зразків спостерігалися аномально великі кристали - «гігантські» довжиною ~ 1 мм і товщиною 0,1-0,2 мм і структури просторово правильної форми. Можна змінити розмір синтезованих кристалів сульфіду цинку за допомогою диспергатора NH_4Cl. При введенні 5 мас.% диспергатора монолітний зразок являє собою полікристалічний ZnS з характерним розміром зерна ~ 40 мкм, а при введенні 7 мас.% розмір зерна зменшився до 20 мкм. При подальшому збільшенні концентрації диспергатора до 10 мас. % синтезований матеріал ставав пухким, а характерний розмір зерен зменшувався до 5-10 мкм. При концентрації понад 10 мас. % утворився порошкоподібний ZnS.

Метод СВС дозволяє отримувати дрібнозернистий ZnS з розміром кристалітів 50÷100 нм (мезорозмірний) та 2÷50 нм (нанорозмірний) двома способами. Перший - полягає в конденсації пари речовини в розрідженій інертній атмосфері. При зміні величини тиску інертного газу в інтервал від 40 до 400 Па у процесі СВС відбувається вихід частини реагентів у вигляді пари з ампули в об'єм реактора. Частинки пара при зіткненні з атомами інертного газу швидко втрачають кінетичну енергію і утворюють частинки розмірами від 2 до 100 нм. Щоб сформувалися частинки потрібного розміру, необхідно підбирати тиск інертного газу в реакторі.

Другий спосіб отримання наночастинок методом СВС вимагає використання інертного розріджувача, що запобігає росту виникаючих частинок. Основна вимога до матеріалу розріджувача це його інертність як до реагентів у шихті, так і до синтезованого матеріалу. Вплив зміни тиску інертного газу на розмір отриманих наночастинок проявляється як безпосередньо, так і опосередковано - через розмір зони конденсації. З підвищенням тиску газу його густина збільшується і прискорюється тепловідвід, при цьому знижується швидкість утворення центрів кристалізації в газовій фазі, але збільшується швидкість росту кристалів, а отже, і розмір частинок, що отримуються.

Форма отриманих цим методом наночастинок залежить від їх розміру: наночастинки розміром <20 нм мають форму, близьку до сферичної, що зумовлено зміною відносного внеску поверхневої енергії в повну енергію наночастинки при зменшенні її розміру. Більші частинки огранені.

***Ключові слова**: високотемпературний синтез, кристали, нано- і мікрочастинки.*

DOI: 10.18524/0367-1631.2023.61.290948

Вступ. Сульфід цинку в оптоелектроніці відіграє таку важливу роль, як Si та GaAs у напівпровідниковій електроніці. Він є домінуючим матеріалом при виготовленні люмінофорів завдяки його високій випромінювальній здатності у всьому видимому діапазоні завдяки великій ширині забороненої зони 3.7 eV. Легований різними домішками ZnS, є важливим матеріалом для оптоелектронних приладів, що випромінюють у широкій області спектра. Методи вирощування кристалічного ZnS складні, оскільки температура плавлення 2093К, а тиск при плавленні складає $3.7 \cdot 10^5$Па.

На основі поширення хвилі безкисневого горіння був розроблений новий метод отримання тугоплавких, термостійких та надтвердих матеріалів з порошків їх компонент [1], який дістав метод синтезу високотемпературного, що самопоширюється (СВС, англ. self-propagating high-temperature synthesis – SHS). Автори [2] застосували метод СВС для отримання ZnS.

Постановка задачі. Останнім часом інтерес фізиків спрямований на отримання та дослідження нанорозмірних кристалів. Особливі властивості наночастинок зумовлені великою долею поверхневих атомів та квантовомеханічною поведінкою [3] і проявами самоорганізації [4], які визначають їх унікальні властивості та надають зробленим з них матеріалам абсолютно нові властивості [5], які не проявляють традиційні матеріали.

В роботі наведені результати, які демонструють, як шляхом впливу на механізм синтезу зразків методом СВС можна отримувати кристали (кристаліти) ZnS різного розміру, у тому числі зразки нанорозмірні.

1. Синтез ZnS методом СВС. СВС відноситься до класу гетерогенних процесів з дисперсними реагентами. Процес СВС можливий при екзотермічному реагуванні у системах різного агрегатного стану (як правило суміші порошків). Характерна ознака цього процесу – утворення твердого продукту у вигляді спікання або злитка.

Для здійснення синтезу сульфіду цинку методом СВС [2] готують суміш порошків Zn та S. Гетерогенність шихти впливає на кінетику процесів СВС, тому застосовують методи гомогенізації такої гетерогенної системи. Перш за все, це вимагає використання компонент синтезу у вигляді порошків з бажано меншою дисперсністю, які ретельно змішуються для максимальної гомогенізації суміші перед синтезом [6]. Для покращення контакту між частинками суміші, активації процесів дифузії та теплопровідності порошки Zn та **S** пресували. Спресовану шихту у кварцових циліндричних ампулах розташовували у реактор, який заповнювали Ar або Nдо тиску $P > 0{,}5$МПа, оскільки плавлення ZnS при 2103 К тиск насиченої пари складає величину 0.37 МПа. На рис.1 зображена схема установки для отримання ZnSметодом СВС [6]: 1- реактор, 2 - ампула, 3 – синтезований ZnS**,** 4 – зона реагування, 5 – термопара, 6 – шихта (суміш Znта S), 7 - вікна для фіксації параметрів синтезу, 8 - джерело ініціювання реакції, 9 - кран для зміни тиску у реакторі.

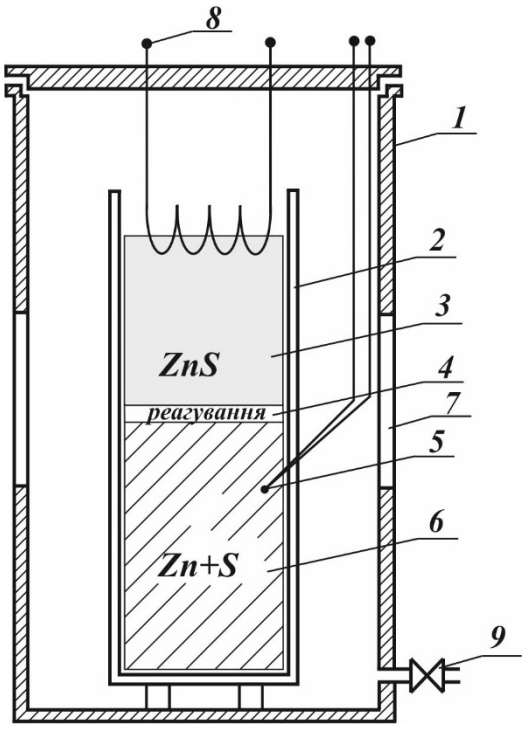


Рис.1.Схема установки для отримання ***ZnS*** методом СВС

Ініціація реакції здійснюється шляхом підпалу суміші від розпеченої спіралі. При досягненні температури $T \approx 800$ К плавиться сірка і реакція протікає інтенсивно [7]. При цьому виділяється велика кількість тепла (ентальпія утворення, 202 кДж/мол), що дає високу температуру продукту (2100 К). Реакція поширюється від нагрітих в результаті реагування шарів до холодних, тобто від продуктів до синтезованої речовини (рис. 1).

Інтенсивність процесу СВС суттєво залежить від енергетичного балансу, пов'язаного з виділенням тепла в зоні активного синтезу та віддачею тепла в оточуюче середовище. Досліди проводили для зразків, змінюючи діаметр ампул в межах 2 - 6 см та висоту в межах 10 - 30 см, при зміні тиску у реакторі в інтервалі 0.5 – 7.0 МПа. При вказаних межах зміни розміру ампул та величини тиску в реакторі спостерігається стаціонарне поширення хвилі синтезу зі швидкість 1 - 3 см/с.

Відмітимо переваги методу СВС отримання сульфіду цинку [6].

По-перше, це низьке енергоспоживання, оскільки мало енергії споживає спіраль для підпалу суміші. А далі процес синтезу йде за рахунок власного внутрішнього тепловиділення при реакції синтезу. Тобто енергія не споживається ззовні, а навпаки - виділяється усередині.

По-друге, метод СВС дозволяє досягти високих температур в конденсованій фазі, які трудно отримати іншими способами. Малі часи синтезу 10 – 100 с і високі темпи 10^3–10^6 К/с зростання температури речовини у хвилі хімічного реагування (горіння) та значні темпи охолодження після проходження хвилі зумовлюють суттєву нерівноважність процесів [4, 5] та особливі властивості і структуру отриманих цим методом матеріалу [6].

По-третє, метод СВС відрізняється високою чистотою продуктів та екологічною безпекою. При дуже високих температурах синтезу, шкідливі домішки розкладаються та випаровуються з продукту, забезпечуючи його підвищену чистоту [7] та екологічну безпеку.

По-четверте, для методу СВС характерне просте та малогабаритне обладнання.

2. Особливості кристалізації системи ZnS у методі СВС. У стопі, отриманого після проходження хвилі горіння, паралельно з процесами кристалізації продовжується хімічне реагування [8], що зумовлює формування активного середовища, де існує зворотній зв'язок між процесами виділення та поглинання тепла, що обумовлює процеси самоорганізації при кристалізації.

Рис.2. Зона стовпчастих кристалів

Рис. 3. Зона рівнобічних кристалів

Оскільки час кристалізації значно більший, ніж час поширення хвилі по шихті, то процес кристалізації [8] протікає в основному від бічної поверхні циліндру до його центральної вісі.

Процес гомогенної кристалізації проходить за рахунок утворення центрів нової фази та їх росту у переохолоджених об'ємах рідкої фази. Кристал, який виростає з одного зародку в процесі кристалізації називається зерном. Їх кількість z залежить від величини кристалізаційних параметрів і для гомогенної кристалізації визначається формулою [6]:

$$z^2 \sim I / v,$$

при збільшенні переохолодження зростають обидва кристалізаційних параметра, але темп зростання кількості зародків I переважає швидкість росту кристалів v, тому z зростає, а розмір зерна зменшується.

Якщо досягти такого переохолодження, коли швидкість росту кристалів починає зменшуватись, але кількість зародків продовжує зростати, то кількість зерен буде суттєво зростати, а їх розмір значнозменшуватись. Така ситуація реалізується в зовнішній зоні зразка [9]. Дійсно, отримані зразки мали зовнішню зону, товщиною 0.5 – 1.0 мм, яка складається з хаотично орієнтованих кристалів з середнім розміром ~1 мкм. Далі у радіальному напрямі утворювалась зона стовпчастих кристалів з характерним розміром до 100 мкм та діаметром ~10÷20 мкм (рис.2.)

Поступово фронт стовпчастих кристалів досягає області, де швидкість росту кристалів та швидкість утворення нових кристалів стають близькими і починає утворюватись третя зона рівнобічних кристалів. Ця центральна зона складається з рівнобічних хаотично орієнтованих кристалів [9] з характерним розміром~30 мкм (рис. 3).

Проведені дослідження впливу умов теплообміну при синтезі на структуру та розмір кристалів у різних зонах зразка. При збільшенні швидкості охолодження бічної поверхні спостерігали зростання товщини зовнішньої зони, але не більше ніж у 2 рази. Крім того, чим більша швидкість охолодження, тим більший градієнт температури по радіусу злитку і більший розмір зони стовпчастих кристалів [6, 9]. При великих швидкостях охолодження зразків, отри-

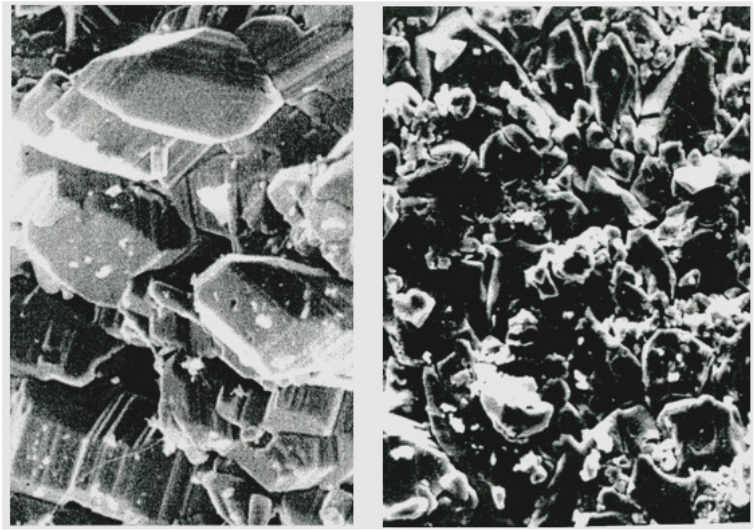


Рис .4.*ZnS*, отриманий з додатком ***NH_4Cl***
5 мас.% (зліва) та 10 мас. % (справа)

маних в ампулах діаметром 25 мм можна синтезувати злиток практично без центральної зони рівнобічних кристалів.

Навпаки, при однакових умовах синтезу та додаткової теплоізоляції ампули, спостерігається зменшення розміру зони стовпчастих кристалів та збільшення розміру центральної зони рівнобічних кристалів. При додатковій теплоізоляції ампули кварцовим піском [9], що зменшує швидкість охолодження, отримали зразок діаметром 70 мм, у якого зона стовпчастих кристалів була практично відсутня і практично весь зразок був утворений центральною зоною рівнобічних кристалів з характерним розміром ~ 30 мкм.

Введення домішок кінцевого продукту дисперсністю ~ 1 мкм зумовлює гетерогенне утворення зародків в переохолоджених об'ємах рідкої фази шляхом збільшення кількість центрів кристалізації. Вплинути на розмір утворених кристалів вдалося, коли вводили 10-20 мас.% кінцевого продукту [9]: звужувалась зона стовпчастих кристалів аж до практичного зникнення, та розширювалась зона рівнобічних кристалів, в якій характерний розмір зерна зменшувався до величини 20 мкм.

Отже, при синтезі ZnS традиційним методом СВС суттєвої зміни розміру синтезованих кристалів шляхом можливої зміни умов теплообміну та включення кінцевого продукту у шихту досягти не вдається.

3. Механізми впливу на розмір синтезованих кристалів. Щоб вплинути на розмір синтезованих кристалів потрібно вводити такі наповнювачі у початкову шихту, які б забезпечували пришвидшення поширення хвилі кристалізації від краю зразка до його центру, або які б утворювали з сульфідом цинку такі комплексні сполуки, що мали би більшу пружність пару, ніж чистий ZnS. Відносно висока леткість комплексу сприяла б , з одного боку, більш швидкому охолодженню внутрішньої частини отриманого зразка, а з другого – збільшенню центрів кристалізації внаслідок переохолодження пару за її межами.

Рис.5. Фото кристалів - “велетнів“, утворених автоколивальною хвилею кристалізації та утворених стаціонарною хвилею кристалізації [6]

Ефективним виявився диспергатор NH_4Cl, який розпадається в зоні горіння, зумовлює інтенсивну газифікацію в процесі синтезу та утворює дуже активні іони хлору [10, 11]. При введенні 5мас.% NH_4Clмонолітний зразок являє собою полікристалічний ZnS з характерним розміром зерна ~ 40 мкм (рис. 4, права світлина), в основному гексагональної модифікації [11]. При введенні 7 мас. % NH_4Clматеріал ставав рихлим, ступінь перетворення практично не змінювалась, а розмір зерна зменшувався до 20мкм. При подальшому збільшенні концентрації NH_4Clдо 10 мас. % синтезований матеріал ставав крихким та рихлим, ступінь перетворення практично не змінювалась, але характерний розмір зерна зменшувався до 5-10 мкм (рис. 4, права світлина) [11]. При концентрації більшій ніж 10 мас. % формувався порошкоподібний ZnS.

Зауважимо, що чим більша нерівноважність процесу кристалізації, що досягається при використанні диспергатора, тим більш чітко проявляються процеси самоорганізації між мікрокристалами. В ряді синтезованих зразків спостерігається [12] аномально великі кристали –"велетні" (рис. 5).

Поверхня цих кристалів може бути [6, 12]: гладкою у випадку виникнення стаціонарної просторової структури при кристалізації (рис. 5, ліва світлина); з ознаками автоколивального режиму кристалізації (рис. 5, права світлина), коли у хвилі кристалізації суттєву роль відграють зворотні процеси. Характерні розміри "велетнів": довжина ~ 1 мм та товщина 0,1-0.2 мм. Характерні розміри кристалів, що їх оточують мають розмір ~ 30 мкм. Отже при утворенні "велетнів" виникає локальне упорядкування декількох тисяч кристалів, що їх оточують.

При синтезі сульфіду цинку у вигляді порошкоподібних систем у місцях, де утворюються пори і виникає найбільша нерівноважність системи при кристалізації, спостерігаються просторово правильні форми (дивись рис. 6) [12]. Просторово правильна фігура має розмір 50-60 мкм, утворена кристалами розміром ~ 5 мкм .

Таким чином, при введенні в початкову шихту хлористого амонію [10-13], методом СВС можна отримувати, як монолітний, так і порошкоподібний сульфід цинку, характерний розмір зерна якого змінюється в залежності від концентрації диспергатора у межах 5 – 40 мкм. Люмінесцентні властивості синтезованих кристалів мають кращу випромінювальну здатність, ніж отримані традиційними методами [6,13].

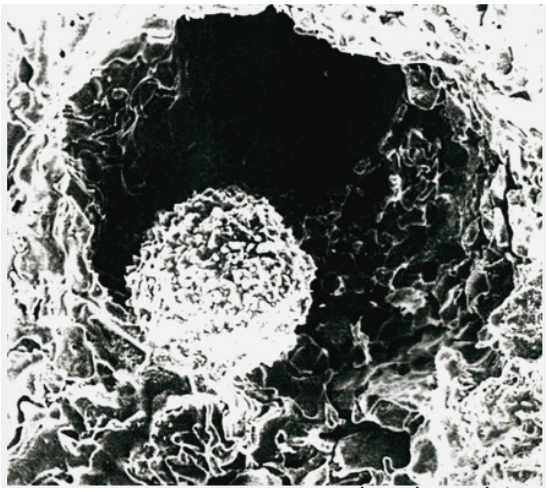


Рис.6. Фото самоорганізації дріб-них кристалів у місцях ефектив-ного диспергування при отриманні порошкоподібних зразків

4. Синтез нанорозмірних зразків.

Нанокристалічні матеріали за властивостями істотно відрізняються від звичайних полікристалів [3,5]**:** поєднання високої твердості з пластичністю, суттєва доля поверхневих атомів, винятково високою дифузійною рухливістю атомів по межах зерен,тощо. З цієї причини в даний час зменшення розміру кристалу (кристаліту) розглядається як ефективний метод зміни властивостей твердого тіла.

Після закінчення реагування компонент у методі СВС розмір частинок ZnS зростає внаслідок процесів рекристалізації та агломерації. Технологія СВС має можливості для придушення процесів рекристалізації та агломерації і для регулювання розміру синтезованих частинок. Даний метод синтезу дозволяє отримувати нанорозмірний ZnS з розміром кристалу (кристаліту) 2÷100 нм двома способами. Перший - полягає в конденсації пари речовини в розрідженій інертній атмосфері в області між ампулою і стінками реактора [14]**.** Другий - з використанням інертного розріджувача, що запобігає збільшенню розміру виникаючих частинок[15]**.**

Перший спосіб отримання наночастинок аналогічний газофазному синтезу який при СВС синтезі виникає, коли тиск у реакторі менший ніж $3{,}7\cdot10^5$Па. Тоді у процесі СВС, внаслідок високих температур і підвищення тиску всередині ампули під час поширення фронту горіння по шихті, відбувається вихід частини реагентів у вигляді пари з ампули в об’єм реактора. Частинки пара при зіткненні з атомами інертного газу швидко втрачають кінетичну енергію і утворюють зародки за межами області реакції (ампули), всі зародки з розміром $r > r_{кр}$ ($r_{кр}$ – розмір критичного зародку) будуть надалі зростати [3], і з таких зародків утворюються кристали (кристаліти). Вплив зміни тискуінертного газу на розмір отриманих кристалів (кристалітів) проявляється як безпосередньо, так і опосередковано – через розмір зони конденсації. Охолодження частинок відбувається в зоні конденсації, розмір якої в даному випадку можна регулювати, змінюючи тиск інертного газу: зі зменшенням тиску зона конденсації збільшується, а з ростом тиску – зменшується та знижується

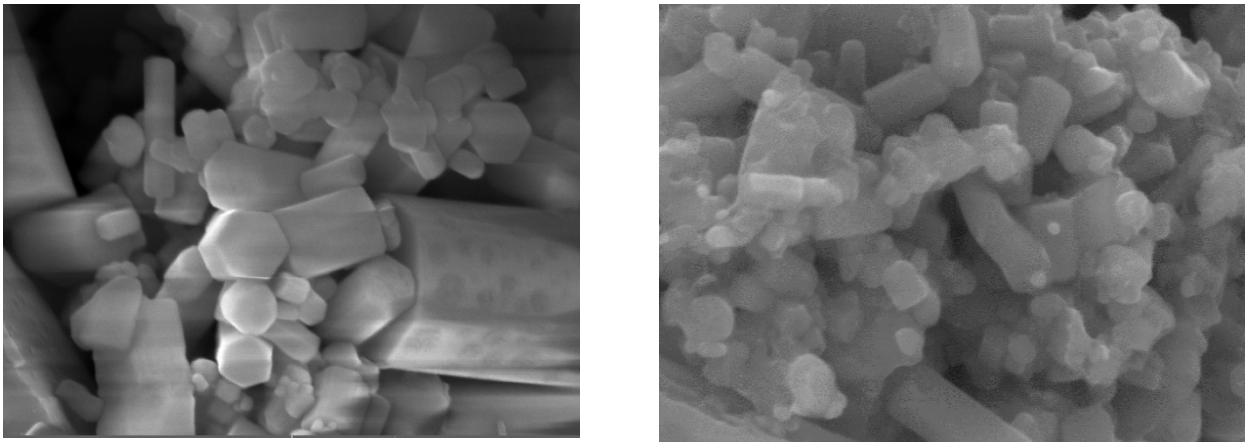


Рис.7.СЕМ-зображення, низько дисперсної фракції *ZnS:Mn* (ліва світлина) та низько дисперсної фракції *ZnS:Cu*, отриманих методом СВС

швидкість утворення центрів кристалізації в газовій фазі, але збільшується швидкість росту кристалів. Треба зазначити, що залежність швидкості росту кристалів та розміру одержуваних часток від тиску інертного газу є не монотонна **[**6**]**. Це обумовлено зміною умов тепловідводу та величин парціального тиску Zn та S, внаслідок зміни температури в області реагування.

Щоб сформувалися частинки потрібного розміру, необхідно підбирати тиск газу в реакторі. При зміні величини тиску інертного газу в інтервал від 40 до 400 Па можна отримувати частки розмірами від 2 до 100 нм [15, 6].

Другий спосіб отримання наночастинок методом СВС вимагає використання інертного розріджувача **[**15**]**, що запобігає росту виникаючих частинок. Основна вимога до матеріалу розріджувача це його інертність як до реагентів у шихті, так і до синтезованого матеріалу.

У цьому випадку при СВС-синтезі наночастинки утворюються в результаті охолодження парогазової суміші, що містить поряд з інертним газом один, два (або більше) хімічних елементів в залежності від складу розріджувача. Охолодження відбувається в зоні конденсації (поза зоною реакції), розмір якої в даному реакційному об’ємі можна змінювати, регулюючи тиск інертного газу. Механізм впливу на розмір синтезованих наночастинок такий самий, як у першому методі, але з різницею у складі середовища, у якому відбувається даний процес.

Збір наночастинок, отриманих при конденсації, - складне завдання, оскільки утворені частинки не осідають під дією сили тяжіння, а знаходяться в газі у підвішеному стані і в постійному броунівському русі. Наночастки зазвичай осідають на будь-якій холодній поверхні (наприклад, стінках реактора) або на пастках (фільтрах) розташованих поза зоною реакції.

Форма наночастинок, отриманих СВС-методом газофазного синтезу, залежить від їх розміру: наночастинки ZnS розміром d<20 нм мають форму близьку до сферичної, що обумовлено зміною відносного внеску поверхневої енергії в загальну енергію наночастинки при зменшенні її розміру. Більші частинки (рис.7) мають огранку [6].

Ще один цікавий факт, обумовлений впливом активатора люмінесценції на форму синтезованих нанокристалів. Для досліджень люмінесцентних властивостей синтезованих нанокрисалів сульфіду цинку, вводили активатори Mn та Cu. Якщо кристаліти низько дисперсної фракції ZnS:Mn мають ознаки гексагональної модифікації, то кристаліти низько дисперсної фракції ZnS:Cu мають ознаки кубічної модифікації [15]. Світлини синтезованих матеріалів нанорозмірної фракції для активованих марганцем та міддю кристалів сульфіду цинку наведені на рис.7.

Зауважимо, що спектри фотолюмінесценції низько дисперсних фракцій ZnS:Mn та ZnS:Cu відрізняються від аналогічних, отриманих на кристалах мікронних розмірів [15,16] за рахунок полегшеного виходу фотозбуджених носіїв на поверхню в нанорозмірних частках, що пов'язано з відсутність в них дислокацій, які енергетично менш вигідні, ніж дисклінації.

Висновки. Традиційним методом СВС при зміні тиску у реакторі в інтервалі 0,5 – 7,0 МПа отримуються кристали ZnS з характерним розміром 30 мкм. Шляхом введення дисергатора **NH_4Cl** можна змінювати характерний розмір кристалів від 5 мкм до 40 мкм.

Шляхом переведення режиму синтезу з твердотільного у газофазне реагування, шляхом зниження тиску у реакторі P< 0,37 МПа отримуються кристали (кристаліти) ZnS розмір яких можна змінювати в межах 2 – 100 нм, шляхом підбору величини тиску газу у реакторі та використовуючи розріджувачі.

Метод СВС дозволяє вирішувати проблему отримання нанорозмірних кристалів (кристалітів) ZnS, як звичайних, так і активованих домішками.

Література:

1. *Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Шкиро В. М.* Способ синтеза тугоплавких неорганических материалов // А.С.255221 СССР: МКИ4 С 0I G, 1967; Государственный реестр открытий, N287, 1984
2. *Золотко А.Н.,С. В. Козицький, В. П. Писарський, Д. Д.* Поліщук Спосіб отримання полікристалів на основі сульфіду цинка // Патент UA 12086 C3OB 29/48 25/12/96. Бюл.№4.
3. *Kozytskyi S. V., Kiriian S. V.* Properties and behavior of nanoparticles // Фізика аеродисперсних систем. – 2022. – № 60. – С. 15–26.
4. *Kozytskyi S. V., Kiriian S. V.* Self-organization of nano-sized metal-containing lubricant additives // Суднові енергетичні установки: Науково-технічний збірник. – 2022. – Вип.44. – С.10-17.
5. *Козицький С.В., Кіріян С.В.* Властивості наноструктурованих матеріалів // Суднові енергетичні установки: Науково-технічний збірник. – 2022. – Вип.45. – С.57-65.
6. *Козицький С.В. Бачеріков Ю.Ю.* Дослідження сульфіду цинку, отриманого методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється: [монографія] // – Одеса: Астропринт, 2016. – 272 с. ISBN 978-966-927-135-8.

7. *Козицький С. В., Писарський В. П., Поліщук Д. Д.* Особливості отримання полікристалів ZnS методом самопоширюваного високотемпературного синтезу // Фізика і хімія твердого тіла –2003. – Т. 4, №2. – С.229-233.
8. *Козицький С. В., Писарський В.П., Поліщук Д.Д.* Механізми високотемпературного реагування системи Zn - S та властивості матеріалу // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 1994. – Т.30, №6. – С.198-202.
9. *Козицкий С. В., Молодецкая И.Э., Писарский В. П., Уланова О. О.* Формирование мелкозернистой структуры поликристаллического сульфида цинка, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Инжен. физич. журнал. – 1993. – Т. 65, №51. – С.602-606.
10. *Козицкий С. В., Молодецкая И.Э., Писарский В. П., Чаус И.С. и др.* Люминофоры на основе ZnS, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с добавлением NH_4Cl // Неорганические материалы. – 1993. – Т. 29, №8. – С.1061-1064.
11. *Козицкий С. В. Писарский В.П., Уланова О.О.* Структура и фазовый состав сульфида цинка, полученного методом СВС // Физика горения и взрыва. – 1998. – Т.34, №1. – С.1-7.
12. *Kozitskii S. V., Krasnov A. N.* Formation "qiqantic" crystalls in crystallization of ZnS // J. Crystall Growth. – 1996. – Vol.165, №1. – P.166-168.
13. *Козицкий С. В., Писарский В. П., Полищук Д. Д., Золотко А. Н., Зубрицкий С. В., Тризна С. Ю., Черкес С. И.* Получение методом самораспространяющегося высоко-температурного синтеза сульфида цинка и исследование его свойств // Технолология и конструирование в электронной аппаратуре. – 1995. – №4. – С.43-51.
14. *Bacherikov Yu. Yu., Zhuk A.G., Okhrimenko O.B., Kardashov D.L., Kozitskyi S.V., Kidalov V.V.* Effect of heating rateon oxidat io nprocess of ine-dispersed ZnS:Mn obtained by SHS // Semi-conductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2015. – Vol. 18, № 2. – P. 226-229.
15. *Bacherikov Y.Y., Baran N. P., Vorona I. P., Gilchuk A. V., Zhuk A. G., Polishchuk Y.O., Lavorik S.R., Kladko V. P., Kozitskyi S. V., Venger E. F., Korsunska N. E.* Structural and optical properties of ZnS:Mn micropowders, synthesized from the charge with a different Zn/S ratio // JournalofMaterialsScience: Materials in Electronics. – 2017. – Vol.28, № 12. – P. 8569-8578.
16. *BacherikovYu. Yu., Vorona I.P., Okhrimenko O.B. and all* Manganese Clusterization in ZnS:Mn, Mg Synthesized by Self-Propagating High-Temperature Synthesis // Semiconductors. – 2020. – Vol. 54, №. 3. – P. 330–336.

S. V. Kozytskyi

Synthesis of micro- and nano-sized zinc sulfide crystallites by the method of self-propagating high-temperature synthesis

SUMMARY

The paper presents the results that demonstrate how ZnS crystallites of different sizes can be obtained by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS). The SHS is possible due to an exothermic reactions occurring in mixtures of Zn and S powders, due to a large amount of heat released (enthalpy of formation being 202 kJ/mol).

Pressed powders of Zn and S are placed in a stoichiometric ratio into a reactor filled with Ar or N under a pressure of P>0.5 MPa. After initiated by ignition, the chemical reaction propagates through the mixture to produce a sample in the form of an ingot. ZnS crystallites with a characteristic size of ~ 30 μm are obtained in the traditional solid-state reaction of the SHS.

After the passage of the combustion wave, the reaction of the components continues in parallel with crystallization processes, which causes the formation of an active medium where self-organization processes occur. Sometimes, abnormally large ("giant") crystallites with length ~ 1 mm, thickness 0.1-0.2 mm, and regularly-shaped spatial structures are observed.

The size of synthesized zinc sulfide crystallites can be changed with a dispersant, NH_4Cl. When 5 wt.% of the dispersant is introduced, the monolithic sample is polycrystalline ZnS with a characteristic grain size of ~ 40 μm, and when 7 wt.% is introduced, the grain size decreases to 20 μm. As the concentration of the dispersant is increased to 10 wt. %, the synthesized material becomes loose, the characteristic grain size decreasing to 5-10 μm. At concentrations greater than 10 wt. %, powder-like ZnS is formed.

The SHS method makes it possible to obtain meso- and nano-sized ZnS, with grain sizes of order 50 – 100 nm and 2 – 50 nm, respectively, in two ways. The first one consists in the condensation of the substance's vapor in a rarefied inert atmosphere. When, during the SPS, the pressure of the inert gas changes in the interval from 40 to 400 Pa, a part of the reactants in the form of steam escapes from the ampoule into the reactor bulk. When the steam particles collide with the inert gas atoms, they quickly lose their kinetic energy to form particles with sizes of 2 to 100 nm. To form particles of the required size, it is necessary to adjust the pressure of the inert gas in the reactor.

The second method for obtaining nanoparticles by the SBC is based on the use of an inert diluent, which prevents the growth of the forming particles. The main requirement for the diluent material is its inertness to both the reagents in the charge and the synthesized material. The effect of changing the pressure of the inert gas on the size of the obtained nanoparticles manifests itself both directly and indirectly—through the size of the condensation zone. As the gas pressure increases, its density increases, heat removal increases, the rate of crystallization center formation in the gas phase decreases, but the rate of crystal growth increases. As a result, so does the size of the resulting particles.

The shape of nanoparticles obtained by this method depends on their size. Nanoparticles of size <20 nm have a shape close to spherical, which is a result changing the relative fraction of the surface energy in the total energy of a nanoparticle as its size decreases. Larger-size particles are faceted.

Key words*: high-temperature synthesis, crystallites, nanoparticles, microparticles*

УДК 541.182:620.3

Квасницький Б.А.[1], Борисов В.О.[1], Хлієв Н.О.[2], Желєзний В.П.[1*], Гоцульський В.Я.[2], Муратов Н.Н.[3]

[1]Одеський національна технологічний університет, Одеса, Україна
[2]Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова, Одеса, Україна
[3]Національний університет «Одеська політехніка» , Одеса, Україна
*e-mail: zheleznyv@gmail.com

Експериментальне дослідження впливу технологічних аспектів двоступеневої технології приготування нанофлюїдів на їх стабільність

Нанофлюїди (НФ) можна розглядати як перспективні робочі тіла та теплоносії для енергетичних систем. Домішки наночастинок (НЧ) у рідинах суттєво впливають на їх теплофізичні властивості. Для НЧ, які мали контакт із навколишнім середовищем, характерна наявність сорбованого поверхневого шару з різних компонентів повітря. На сьогоднішній день вплив сорбованого на поверхні НЧ шару на колоїдну стабільність отриманого НФ не досліджено. У статті показано, що попереднє видалення сорбованих на НЧ компонентів повітря сприяє отриманню НФ з підвищеною колоїдною стабільністю. Експериментальні дослідження процесу десорбції НЧ α-Al_2O_3, що зберігалися в умовах навколишнього середовища, показали, що сорбційний шар складається в основному з води. Розроблено методику приготування НФ. Ця методика включає попередню обробку НЧ вакуумуванням з нагріванням до 200 °С та подальше багаторазове повторення процесів дроблення НЧ в бісерному млині з рідиною і за допомогою ультразвукового диспергатора. Виміряний гідродинамічний розмір (DLS) агрегатів НЧ у НФ, отриманому за зазначеною вище методикою, був меншим, ніж для аналогічного НФ, приготовленого без попередньої обробки НЧ. Отримані результати сприятимуть удосконаленню технології виготовлення колоїдно-стабільних робочих тіл та теплоносіїв для енергетичних систем з високою енергетичною ефективністю.

***Ключові слова**: нанофлюїд; наночастинки (НЧ) α-Al_2O_3; агрегативна стабільність; абсорбований шар*

1. Вступ.Однією з проблем у розробці сучасних систем охолодження мікроелектроніки та енергетичного обладнання є створення нового покоління теплоносіїв, які мають певні технологічні та теплофізичні властивості. Традиційні методи підвищення інтенсивності теплообміну [1] значною мірою вичерпали свій економічний та еколого-енергетичний потенціал. Тому інноваційну перспективу для вирішення цих проблем має концепція застосування нанофлюїдів як теплоносіїв [2-4].

Нанофлюїди (НФ) відносять до класу стійких гетерогенних термодинамічних систем, який часто отримують шляхом диспергування наночастинок (НЧ) з різних матеріалів в базових рідинах [5, 6]. Як показують численні дослідження, наявність навіть незначної кількості НЧ у рідині сприяє неадитивній зміні її теплофізичних властивостей [5-9]. Цей ефект зумовлений як взаємодією НЧ між собою, так і міжмолекулярною взаємодією НЧ із базовою рідиною [5]. Додатковий вплив на надлишкові термодинамічні функції НФ має зміна структури рідкої фази в присутності НЧ [10, 11], а також наявність поверхневого шару молекул базової рідини або поверхнево активних речовин на НЧ [7].

DOI: 10.18524/0367-1631.2023.61.290954

Як показують численні експериментальні дослідження, наявність домішок НЧ сприяє збільшенню теплопровідності, температуропровідності, в'язкості базових рідин[3, 5-9], зміні їх теплоємності та різниці ентальпії при фазових переходах [7-9], а так само інтенсифікації тепловіддачі як при конвекції, так й при фазових переходах у НФ [2-4, 9]. Тому НФ мають великий інноваційний потенціал застосування у багатьох галузях промисловості.

Проте реалізація потенційних переваг НФ при її впровадженні у промисловість досі стримується низкою технологічних проблем [5, 8, 9, 12]. Однією з найважливіших невирішених проблем залишається відсутність регламентованих технологій отримання стабільних у часі НФ різного складу.

Незважаючи на велику кількість публікацій, присвячених технологіям отримання НФ [5, 6, 8, 9, 12], проблема їх стабільності в часі далека від свого вирішення. Крім того, саме цією обставиною пояснюються великі відхилення експериментальних даних щодо теплофізичних властивостей НФнавіть однакового хімічного складу та розміру НЧ. У процесі експлуатації обладнання з НФ агломерація НЧ призводить до засмічення теплообмінних поверхонь та мікроканалів. Таким чином, вивчення стабільності НФ є ключовим питанням, яке впливає на розробку рекомендацій щодо практичного застосування нанотехнологій у промисловості.

Накопичений досвід приготування НФ при реалізації двоступеневої технології [8, 9, 12] показує, що формування міцел в НФ значною мірою залежить від підготовки базової рідини та НЧ перед їх змішуванням. Слід підкреслити, що НЧ мають велику пористість, є хорошими сорбентами. Тому при контакті з вологим повітрям у процесі зберігання на поверхні НЧ можуть сорбуватися молекули повітря і води. Сорбований шар, що утворюється на поверхні НЧ, бере участь у міжмолекулярній взаємодії з базовою рідиною. Очевидно, що наявність цього шару впливає на процес формування міцел у базовій рідині. Ефект наявності сорбційного шару на поверхні НЧ та його вплив на агрегативну стійкість НФ залишається недостатньо вивченим.

У поданій статті автори досліджували вплив деяких факторів, що сприяють отриманню стійких у часі нанофлюїдів при реалізації двоступеневої технології їх приготування.

2. Матеріали та методи. Для дослідження процесу адсорбції компонентів повітря на поверхні НЧ використовувалися наноматеріали виробника WenZhou JingCheng Chemicals Co.,ltd. Технічні характеристики наночастинок α-Al_2O_3 (за даними виробника) наступні:

- чистота 99.99%;
- розмір НЧ 10±5 нм;
- питома поверхня (визначена БЕТ методом низькотемпературної адсорбції) 8.7 $м^2/г$.

Як базова рідина використовувався ізопропанол (CAS: 67-63-0, SigmaAldrich, чистота 99.7%).

Маса визначалася з використанням електронних аналітичних ваг AND GR-300 з невизначеністю ±0.0005 р. Механічне дроблення НЧ в рідині проводили в

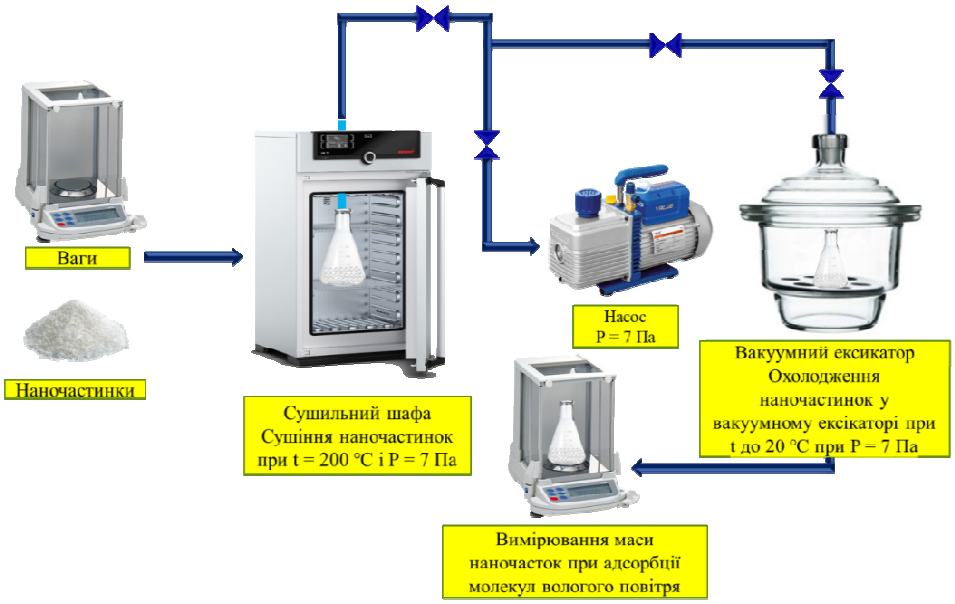


Рис. 1. Технологічна схема дослідження кількості адсорбованих компонентів вологого повітря на поверхні НЧ

бісерному млині, заповненому кульками ZrO_2 діаметром 2 мм. Ультразвукову обробку проводили за допомогою ультразвукової ванни Codison CD 4800 (частота 42 кГц, потужність 0.07 кВт).

3. Результати дослідження та дискусія.Наявність сорбованих у процесі виробництва та зберігання компонентів повітря на поверхні НЧ може впливати на агрегативну та седиментаційну стабільність НФ, що приготовлені з їх використанням. Ця проблема нині недостатньо вивчена.

Методика проведення дослідження впливу сорбованих компонентів повітря на поверхні НЧ на стабільність НФ складалася з двох етапів: дослідження кількості сорбованих компонентів повітря на НЧ та дослідження впливу попереднього видалення сорбційного шару на НЧ на стійкість одержуваних НФ.

На першому етапі визначалася питома маса сорбованих на поверхні НЧ компонентів вологого повітря. Технологічна схема проведення дослідження наведена на рис. 1.

У процесі дослідження всі типи НЧ піддавалися впливу вологого повітря навколишнього середовища (температура 15...16 °С, відносна вологість 55...77 %) при їх зберіганні у відкритих ємностях. Після завершення процесу сорбції компонентів вологого повітря зразки НЧ піддавалися процедурі десорбції. НЧ нагрівали до 200 °С у сушильній шафі при безперервному вакуумуванні до 2 Па протягом 120 хв. З метою виключення повторної сорбції компонентів повітря на НЧ охолодження зразків здійснювалося у вакуум-ексикатор при 2 Па.Після охолодження було досліджено динаміку зміни маси зразків НЧ при контакті з вологим повітрям (температура 15…16 °С, відносна вологість 55…77 %) – рис. 2.

Отримані результати показують, що на поверхні НЧ сорбується доволі велика кількість компонентів вологого повітря. Оскільки поверхня НЧ окси-

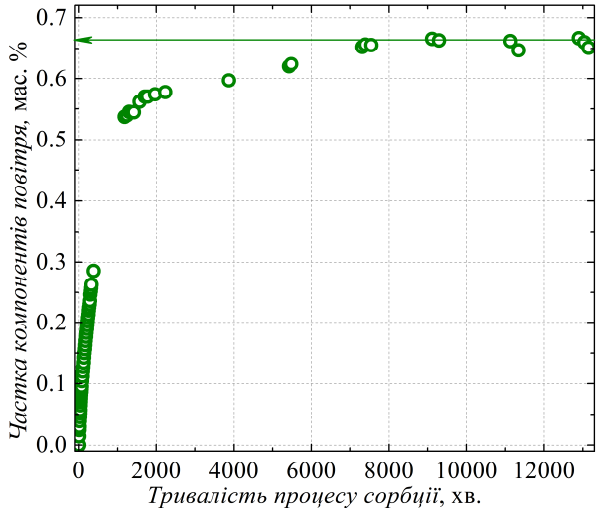


Рис. 2. Залежність масової частки компонентів вологого повітря, сорбованих на поверхні НЧ, від часу в умовах навколишнього середовища

дівметалів електрично заряджена, сорбційний шар складається в основному з води, що має найбільший дипольний момент із усіх компонентів вологого повітря. Гази, що відкачувалися у процесі десорбції, охолоджувалися в кріогенній вакуумній пастці. Проведені вимірювання показника заломлення зібраного конденсату дозволили визначити, що сорбований на поверхні НЧ шар складається з чистої води. Маса зібраного конденсату була порівнювана (в межах невизначеності) з масою компонентів вологого повітря, що поглинався зразками НЧ протягом тривалого контакту з вологим повітрям в умовах навколишнього середовища.

Аналізуючи отримані дані, слід враховувати, що розміри НЧ у порошку суттєво відрізняються від розміру, що вказується виробником. Так, наприклад, для товарного зразка НФ ізопропанол/Al_2O_3 (CAS № 1344-28-1, SigmaAldrich), еквівалентний розмір НЧ в ізопропанолі, визначений методом динамічного розсіювання світла за даними виробника становить 50 нм. У той же час розміри сухих НЧ Al_2O_3 (просвічуючий електронний мікроскоп), що були отримані після випарювання ізопропанолу, істотно відрізнявся [7].

Розподіл зарядів у НЧ визначається функціональним зв'язком щільності негативних та позитивних зарядів усередині НЧ та електронів на їх поверхні [13]. На відміну від масивних матеріалів, поява надмірної кількості електронів на поверхні НЧ призводить до накопичення додаткової кулонівської енергії, порівнянної з енергією когезії кластера. Оскільки електричний заряд на поверхні НЧ обернено пропорційний її розміру, масова частка і товщина адсорбційних шарів залежить, не тільки від параметрів вологого повітря, а й від розміру НЧ, матеріалу та їх питомої поверхні. У рамках розглянутої моделі можна припустити, що НЧ із сорбованим шаром прагнутимуть набути сферичної форми. Таким чином, маючи значення середнього розміру НЧ, можна розрахувати характерні параметри сорбційного шару. Для розрахунків був прийнятий молекулярний діаметр води 0.264 нм. Отримані параметри сорбційного шару на поверхні НЧ α-Al_2O_3 усередненого розміру наступні:

- масова частка сорбованої води – 0,66 мас. %;
- маса сорбованого шару на поверхні НЧ – $6{,}85\cdot10^{-18}$г;
- діаметр НЧ с сорбованим шаром – 13.32 нм;
- товщина сорбованого шару на поверхні НЧ - 1,66 нм;
- кількість молекулярних сорбційних шарів - 6.

З наведеної інформації випливає, що характерні параметри сорбційного шару залежать від тривалості процесу сорбції, розміру НЧ, а також їх питомої

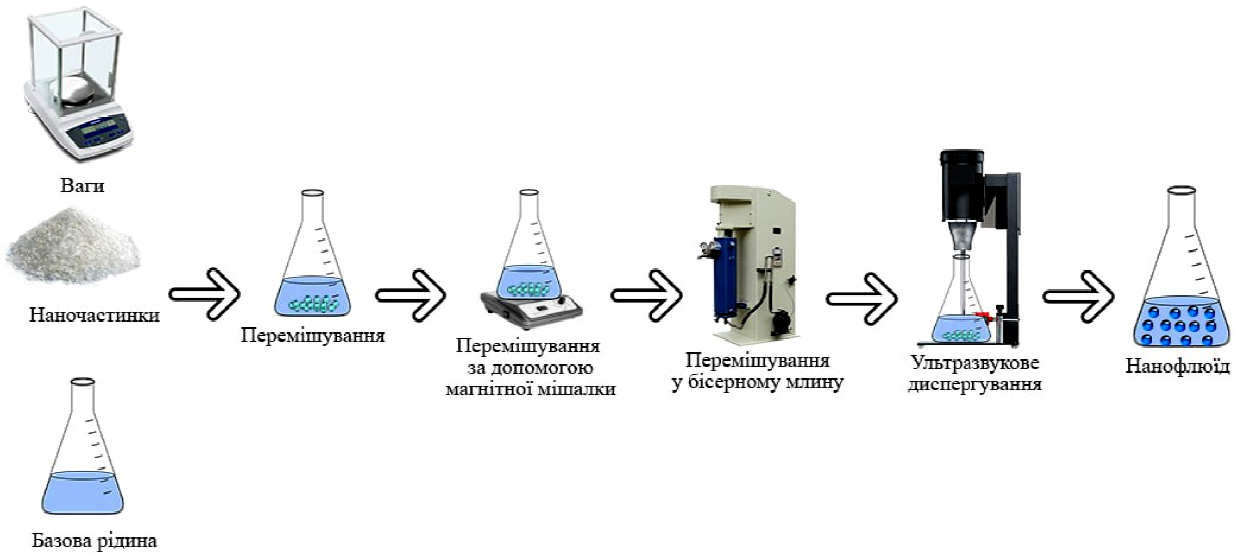


Рис. 3. Технологічна схема створення зразків нанофлюїдів

поверхні. Крім того, на процес сорбції газів на НЧ впливають параметри навколишнього середовища (температура, тиск, вологість повітря).

На наступному етапі експериментальних досліджень вивчався вплив технологічних аспектів отримання НФ на середній розмір НЧ у базовій рідині та на агрегативну стабільність одержуваних НФ.

Зразки НФ отримували з використанням двоступеневої технології шляхом змішування НЧ з ізопропанолом. Між компонентами НФ відбуваються Ван-дер-Ваальсові взаємодії. Стійкість НФ до агрегації визначається як енергетичною взаємодією між зарядженою поверхнею НЧ та сорбованими на їх поверхні молекулами води, так і сорбційного шару з полярними молекулами ізопропанолу, а також броунівським рухом та кулонівськими силами. На співвідношення між переліченими факторами енергетичної взаємодії впливають як параметри стану, в якому знаходиться НФ, так і різні технологічні фактори реалізації двоступеневої технології одержання НФ. Технологічна схема створення зразків НФ наведена на рис. 3.

В рамках реалізації двоступеневої технології приготування НФ використовувалися кілька етапів: перемішування ізопропанолу та НЧ магнітною мішалкою, подрібнення агрегатов НЧ у середовищі ізопропанолу у бісерному млині та ультразвукове диспергування. Час технологічної обробки суміші ізопропанолу з НЧ на кожному етапі варіювався з метою вивчення впливу різних технологічних чинників на стабільність одержуваних НФ.

У проведених дослідженнях при приготуванні НФ використовувалися два види НЧ: без попередньої десорбції компонентів повітря та НЧ, піддані десорбції (відповідно до технологічної схеми на рис. 1).

До основних факторів, що перешкоджають створенню агрегативно стабільних у часі НФ, можна віднести:

- агрегацію НЧ у процесі їх зберігання (чому сприяє наявність сорбованих на їх поверхні компонентів вологого повітря);
- широкий інтервал розподілу за розмірами товарних НЧ;

Таблиця 3. Технологічні аспекти застосованих процесів приготування нанофлюїдів *

Технологія 1
УЗ 105 хв. => БМ 570 хв. => ММ 600 хв. => УЗ 330 хв.
Технологія 2
ММ 420 хв. => БМ 510 хв. => УЗ 320 хв.
Технологія 3
УЗ 105 хв. => БМ 570 хв. => ММ 600 хв. => УЗ 330 хв. =>зберігання 7 діб => БМ 510 хв. => УЗ 320 хв.

* ММ - перемішування магнітною мішалкою; УЗ – ультразвукове диспергування; БМ - обробка в бісерному млині

- схильність НЧ до агрегації через сильні Ван-дер-Ваальсівські сили в базовій рідині;

- наявність у базовій рідині розчинених газів та домішок, які можуть сорбуватися на поверхні НЧ.

Технологічні аспекти застосування процесів приготування зразків НФ наведено в табл. 3.

У кожній із застосованих технологій створення НФ використовувався етап обробки компонентів суспензії ізопропанолу з НЧ у бісерному млині. В результаті перемелювання агрегатів НЧ у млині в них утворюються тріщини, і відбувається часткове руйнування. На етапі ультразвукової диспергації в результаті кавітаційних явищ у рідині відбувається додаткове руйнування агрегатів НЧ за цими тріщинами. Слід зазначити, що поєднання ультразвукової обробки та подрібнення в бісерному млині досі не набуло широкого поширення, хоча розглядається у ряді робіт [14, 15]. Очевидно, що обробка суспензій базова рідина/НЧ у бісерному млині сприятиме зменшенню середнього розміру НЧ, руйнуванню агрегатів і, тим самим, підвищенню стабільності отримуваних НФ [14, 15].

Як показники стійкості НФ досліджувалася залежності спектральних коефіцієнтів пропускання світла від часу зберігання зразків. Вимірювання спектральних коефіцієнтів пропускання світла проводилися спектрофотометром Ulab 102 при довжинах хвиль від 400 до 1000 нм.

Слід зазначити, що оптична неоднорідність НФ залежить не тільки від присутності у ньому диспергованих НЧ. Навіть у середовищах, які з макроскопічної точки зору можна вважати однорідними, присутні локальні неоднорідності через хаотичний тепловий рух молекул. Тому в рівних локальних об’ємах міститься різна кількість частинок, що призводить до утворення флуктуацій густини. Як показують проведені нещодавно дослідження, присутність НЧ у базовій рідині сприяє зміні її флуктуацій густини [10]. У НФ, крім флуктуацій густини базових рідин, можуть виникати флуктуації концентрації НЧ. Через це НФ є оптично неоднорідними системами.

Інтенсивність і просторовий розподіл розсіяного випромінювання залежать від співвідношення між довжиною падаючої хвилі і розміром частинок *d*. Тому розсіювання світла залежатимуть від розподілу НЧ у базовій рідині за розміром та довжини хвилі світла. Пружне розсіювання світла на НЧ розміром значно

менше довжини хвилі ($d<\lambda/15$), формує розсіювання Релея. Таким чином, залежності спектральних коефіцієнтів пропускання від часу, виміряні для одержаних за різними технологіями зразків НФ, дозволяють досліджувати динаміку зміни їх стабільності.

Отримані залежності спектральних коефіцієнтів пропускання від часу зберігання зразків НФ в оптичних кюветах з довжиною оптичного шляху 3,087 мм демонструють рис. 4-7.

Приготовлені за технологією 1 НФ не стійкі (коефіцієнти пропускання змінюються з часом) – рис. 4. Швидкість осадження НЧ різних розмірів відрізняється. Великий розкид розмірів НЧ у НФ був зафіксований для обох зразків у результаті виміру радіусу методом ДРС (динамічного розсіювання світла). Середній гідродинамічний радіус для обох зразків відрізнявся незначно, в середньому становив близько 200 нм.

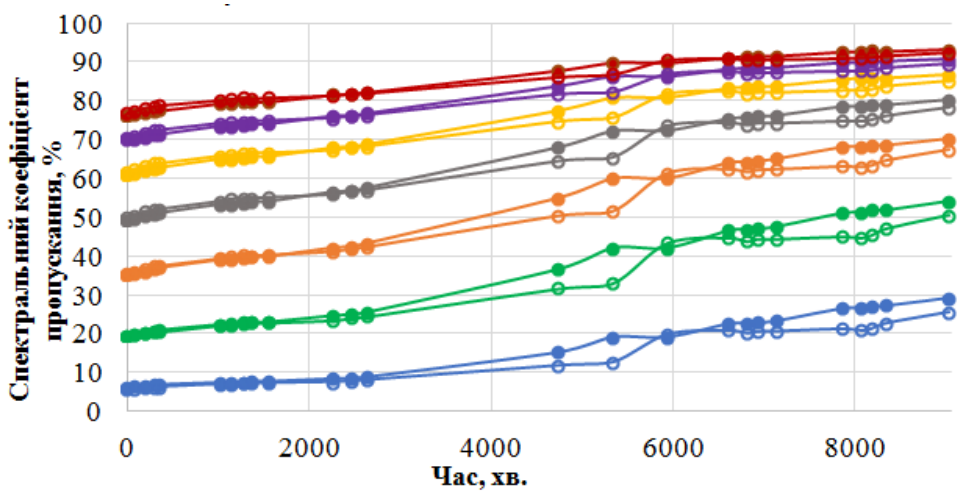


Рис. 4.Залежність спектральних коефіцієнтів пропускання для НФ ізопропанол/Al_2O_3 0,2 мас. %, що були приготовані за технологією 1:
● – недеаеровані НЧ, ○ – деаеровані НЧ; довжина хвилі у нм:

400 500 600 700 800 900 1000

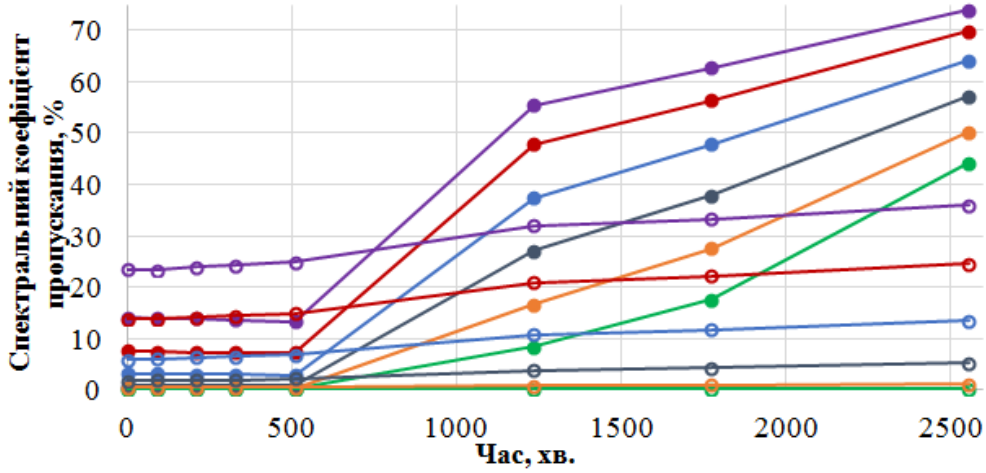


Рис. 5.Залежність спектральних коефіцієнтів пропускання для НФ ізопропанол/Al_2O_3 0,5 мас. %, що були приготовані за технологією 2:
● – недеаеровані НЧ, ○ – деаеровані НЧ; довжина хвилі у нм:

500 600 700 800 900 1000

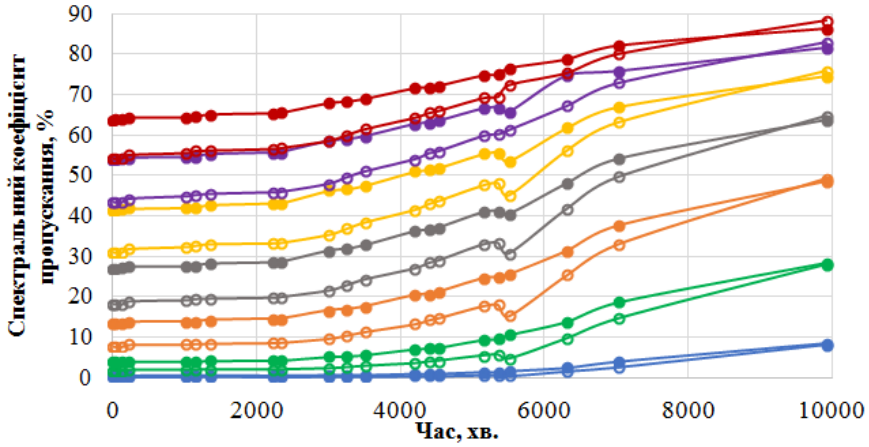


Рис. 6.Залежність спектральних коефіцієнтів пропускання для НФ ізопропанол/Al_2O_3 0.5 мас. %, що були приготовані за технологією 2:
● – недеаеровані НЧ, ○ – деаеровані НЧ; довжина хвилі у нм:

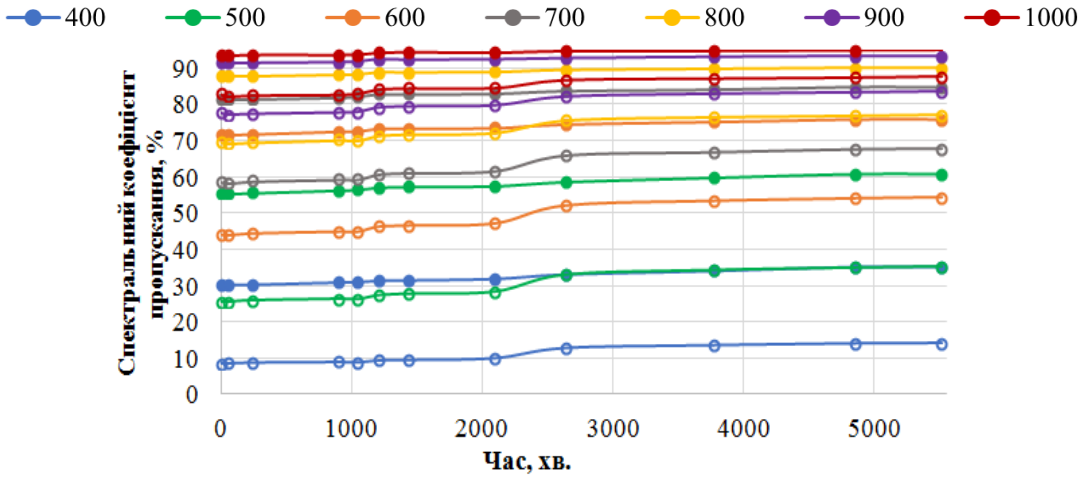


Рис. 7. Залежність спектральних коефіцієнтів пропускання для НФ ізопропанол/Al_2O_3 0,2 мас. %, що були приготовані за технологією 3:
● – недеаеровані НЧ, ○ – деаеровані НЧ; довжина хвилі у нм:

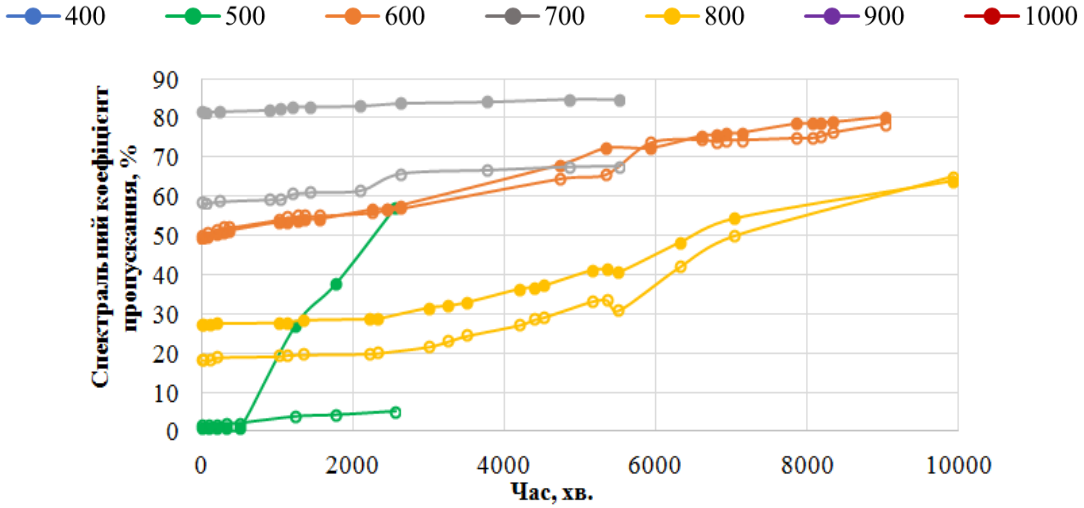


Рис. 8. Залежність спектральних коефіцієнтів пропускання світла з довжиною хвилі 700 нм для НФ ізопропанол/Al_2O_3, що були приготовані за різними технологіями: ● – недеаеровані НЧ, ○ – деаеровані НЧ;
технологія 1, технологія 2 (перші зразки), технологія 2 (другі зразки), технологія 3

Приготовлені за технологією 2 зразки НФ зберігали стабільність до 500 хв. – рис. 5. Причому різкий стрибок спектральних коефіцієнтів пропускання, отже, зниження агрегативої та седиментаційної стабільності, спостерігалося тільки для зразка, приготовленого їх недеаерованих НЧ. Слід зазначити, що для деаерированных НЧ спостерігалася більша стабільність НФ. Вимір гідродинамічного радіусу НЧ методом ДРС зафіксував великий розкид розмірів НЧ в НФ для обох зразків. Середній гідродинамічний радіус становив 239 нм для зразка з недеаерованих НЧ та 200 нм для зразка з деаєрованих НЧ. Отримані результати підтверджують доцільність попередньої обробки НЧ α-Al_2O_3для видалення сорбованої вологи перед приготуванням НФ.

Повторно приготовлені за технологією 2 зразки НФ протягом перших п'яти днів були відносно стабільні (спектральні коефіцієнти пропускання незначно збільшувалися з часом) – рис. 6. На шостий день вимірювання стався стрибок із збільшенням значень спектральних коефіцієнтів пропускання, можливо пов'язаний із зміною температури. Надалі великі НЧ почали випадати в осад і стабільність погіршувалась.

Так як приготовлені за технологією 2 НФ відрізнялися за стабільністю (рис. 5 і 6), був зроблений висновок, що великий вплив на стабільність оказують як незначні відхилення у проведенні технологічних процесів (різна ступінь нагріву НФ при ультразвуковій обробці, різний об’єм НФ і т.п.), так й параметри навколишнього середовища.

Приготовлені за технологією 3 зразки НФ відрізнялися підвищеною стабільністю – рис.7. Причому для НФ, приготовленого з деаерованих НЧ, спостерігався невеликий стрибок коефіцієнтів пропускання, пов'язаний, очевидно, з осіданням великих НЧ. Однак у подальшому стабільність зберігалася. Спектральні коефіцієнт пропускання для НФ, приготованих з недеаерованих НЧ відразу після приготування були вищими, ніж для НФ з деаерованих НЧ. Пояснюється це тим, що в процесі приготування не вдалося досягти високої дисперсності НФ, значна частина агломератів НЧ осіла ще в процесі підготовки до вимірювань, що й сприяло кращому пропусканню світла цим зразком. Вимір гідродинамічного радіусу для НФ з недеаерованих НЧ показало, що середній розмір НЧ становить 240 нм (після механічного перемішування). Однак після зберігання зразка протягом 10 діб НЧ повністю випали в осад. Вимір гідродинамічного радіусу для НФ з деаерованих НЧ дало середній розмір 167±7 нм. Після зберігання зразка протягом 10 днів спостерігалася візуальна різниця оптичної густини за висотою комірки з НФ, без щільного осаду (на відміну від НФ з недеаерованих НЧ). Однак після перемішування зразка повторне вимірювання гідродинамічного радіусу дало середній розмір НЧ 167±7 нм. Отриманий результат підтверджує відсутність коагуляції НЧ та може бути пояснений утворенням шару з молекул базової рідини на поверхні НЧ. Очевидно, цей шар веде себе як поверхнево-активна речовина в аналізованому НФ.

Залежність спектральних коефіцієнтів пропускання при довжина хвилі 700нмвід часу (стабільність зразків) для НФ, що були приготовлені за різними технологіями, демонструє рис. 8.

На рис. 8 звертає на себе увагу той факт, що НФ, які були приготовані за технологією 2 (другий зразок) та 3 з початку вимірювань при рівній концентрації НЧ відрізнялись значенням коефіцієнта пропускання. Отриманий результат пояснюється різною дисперсністю НЧ у НФ, що були отримані за однаковою технологією, але з використанням попередньо деаерованих та недеаерованих НЧ.

Аналіз одержаних результатів дозволяє сформулювати кілька висновків. По-перше, залежності спектральних коефіцієнтів пропускання світла від часу зберігання зразків вказують, що перша та друга технології приготування НФ не забезпечують отримання стабільних зразків. Слід зазначити, що швидкість зміни спектральних коефіцієнтів пропускання, отже, і швидкість осадження різних за розміром НЧ, відрізняється для різних технологій – рис. 4-7.

По-друге, слід звернути увагу на вплив на стійкість НФ часу ультразвукового та механічного диспергування. На рис. 5 і 6 є чітко виражена горизонтальна ділянка на залежностях спектральних коефіцієнтів пропускна світла, яка вказує на факт метастабільної стійкості приготовлених зразків НФ на значному інтервалі часу. Факт спонтанного порушення стійкості НФ, на думку авторів, може бути пов'язаний із зміною температури навколишнього середовища, як наслідок, в'язкості НФ.

По-третє, у проведених дослідженнях було одержано підтвердження гіпотези про суттєвий вплив сорбційного шару компонентів вологого повітря на поверхні НЧ на стійкість НФ. Швидкість зміни спектральних коефіцієнтів пропускання в процесі зберігання приготовлених за різними технологіями зразків істотно нижче для НФ, в яких НЧ піддані попередньої деаерації.

По-четверте, проведені дослідження показують, що чергування тривалої обробки НЧ у бісерному млині та ультразвуковому диспергаторі сприяє отриманню стійких НФ (технологія 3). Причому навіть процедура зберігання отриманого за технологією 1 зразка протягом 7 днів, не перешкодила після додаткового диспергування отриманню стійкого НФ (таблиця 3, порівняння технологій 1 і 3). Очевидно, в процесі зберігання НФ у сформованому в нижній частині оптичних кюветах шарі відбуваються процеси поступового руйнування агрегатів НЧ за рахунок розклінюючого тиску у тонкому шарі ізопропанолу, що знаходиться між НЧ. Крім того, напевно, тривають процеси формування міцел.

Висновки. Проведено експериментальне дослідження впливу сорбованих на поверхні НЧ компонентів вологого повітря на агрегативну та седиментаційну стабільність НФ. З отриманих результатів можна сформулювати наступні висновки.

1. НЧ α-Al_2O_3, що зберігалися в умовах навколишнього середовища, містять сорбційний шар, що складається переважно з води.

2. Попередня обробка НЧ з метою видалення сорбованих компонентів вологого повітря (нагрівання та вакуумування) перед приготуванням НФ сприяє отриманню НФ з підвищеною колоїдною стабільністю.

3. Запропоновано методику приготування НФ, що включає в себе попередню обробку НЧ α-Al_2O_3вакуумуванням з нагріванням до 200 °С, змішування з

рідиною, з подальшим перемішуванням в магнітній мішалці і далі багаторазовим чергуванням диспергування в бісерному млині та ультразвуковій обробці НФ.

Автори висловлюють подяку Національному фонду досліджень України за фінансову підтримку цього дослідження у рамках проекту № 2020.02/0125.

Література:

1. *Sadeghianjahromi A., Wang C. C.* Heat transfer enhancement in fin-and-tube heat exchangers–A review on different mechanisms // Renewable Sustainable Energy Rev.– 2021. –Vol. 137. – P. 110470. https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110470
2. *Bakthavatchalam B., Habib K., Saidur R., Saha B. B., Irshad K.* Comprehensive study on nanofluid and ionanofluid for heat transfer enhancement: A review on current and future perspective // J. Mol. Liq. . – 2020. Vol. 305. – P.112787. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112787
3. *Nikulin A., Moita A. S., Moreira A. L. N., Murshed S. M. S., Huminic A., Grosu Y., ... Khliyeva O.* Effect of Al2O3 nanoparticles on laminar, transient and turbulent flow of isopropyl alcohol // Int. J. Heat Mass Transfer. – 2019. – Vol. 130. – P. 1032-1044. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.10.114
4. *Lamosa R. A., Motovoy I., Khliiev N., Nikulin A., Khliyeva O., Moita A. S., ... del Barrio Elena P.* Tetralin+ fullerene C60 solutions for thermal management of flat-plate photovoltaic/thermal collector // Energy Convers. Manage.– 2021. – Vol. 248. – P. 114799. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114799
5. *Железный В.П., Семенюк Ю.В., Хлиева О. Я., Лукьянов Н.Н., Никулин А.Г., Никулина А.С.* Перспективы применения нанотехнологий в холодильной технике. Часть 1. Теплофизические свойства нанофлюидов / под ред. *В.П. Железного*. – Одесса: «Феникс». 2019. – 313с.
6. *Michaelides E.E.S.* Nanofluidics: thermodynamicandtransportproperties. – Springer International Publishing: Switzerland. 2014. – 335 p. http://doi.org/10.1007/978-3-319-05621-0
7. *Zhelezny V, Khliyeva O, Motovoy I, Lukianov N.* An experimental investigation and modelling of the thermal and caloric properties of nanofluids isopropyl alcohol-Al2O3 nanoparticles. // Thermochim. acta. – 2019. – Vol. 678. – P. 178296. https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.05.011
8. *Dey D., Kumar P., Samantaray S.* A review of nanofluid preparation, stability, and thermo-physical properties // Heat Transfer-Asian Research. – 2017. – Vol. 46(8). –P. 1413-1442. https://doi.org/10.1002/htj.21282
9. *Mehta B., Subhedar D., Pancha H., Said Z.* Synthesis, stability, thermophysical properties and heat transfer applications of nanofluid–A review. // J. Mol. Liq. – 2022. – Vol. 364. – P. 120034. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120034
10. *Zhelezny V. P., Khanchych K. Y., Motovoy I. V., Nikulina A. S.* On the nonmonotonous behavior of the thermal properties of fullerene C60/o-xylene solutions. // J. Mol. Liq. – 2021. – Vol. 338. – P. 116629. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116629
11. *Zhelezny V., Motovoy I., Khanchych K., Sechenyh V., Hlek Y.* Temperature and concentration dependencies of the saturated vapor pressure for the solutions of nanoparticles AL_2O_3 in isopropanol and fullerenes C60 in o-xylene. // J. Mol. Liq. – 2020. – Vol. 319. – P. 114362. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114362
12. *Chakraborty S., Panigrahi P. K.* Stability of nanofluid: A review // Appl. Therm. Eng.– 2020. – Vol. 174. – P. 115259.https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115259

13. *Боднева В. Л., Кожушнер М. А., Посвянский В. С., Трахтенберг, Л. И.* Теория чувствительности структурированных на наноуровне слоев оксидов металлов к газам-восстановителям //Химическая физика. – 2019. – Т.38, №1. – Р. 75-80.https://doi.org/10.1134/S0207401X19010060
14. *Choi C. H., Yoo S., Oh J. M.*Preparation and heat transfer properties of nanoparticle-in-transformer oil dispersions as advanced energy-efficient coolants. // Current Applied Physics. – 2008. – Vol. 8 (6). –P. 710-712. https://doi.org/10.1016/j.cap.2007.04.060
15. *He Y., Jin Y., Chen H., Ding Y., Cang D., Lu H.* Heat transfer and flow behaviour of aqueous suspensions of TiO2 nanoparticles (nanofluids) flowing upward through a vertical pipe. // Int. J. Heat Mass Transfer. – 2007. – Vol. 50 (11). – P. 2272-2281. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.10.024

B. Kvasnytskyi, V. Borysov, N. Khliiev, V. Zhelezny, V. Gotsulski, N. Muratov

Experimental study of the effect of technological aspects of the two-stage method of nanofluids preparation on their stability

SUMMARY

Nanofluids (NFs) can be considered promising working fluids and coolants for power systems. Nanoparticles (NPs) admixtures in liquids significantly affect their thermophysical properties. The NP samples that have been contacted with the ambient air are inhered in the presence of the sorbed surface layer from various air components. For today, the effect of the sorbed layer on the NPs' surface on the colloidal stability of NFs has not been examined. In paper was shown that preliminary removal of the sorbed air components from NPs contributes to obtaining the NFs with enhanced colloidal stability. Experimental studies of the desorption process of the sorbed air components regarding α-Al_2O_3 NPs that were stored under ambient conditions resulted that the adsorption layer consists mainly of water. A technique for the NFs preparation has been developed. This technique involved preliminary NPs treatment by vacuuming together with heating up to 200 °C, following multiple repeats of the processes of NPs milling in a bead mill with liquid and ultrasonication. The measured hydrodynamic size (DLS) of the NPs' aggregates in the NF obtained by the mentioned technique was smaller than for similar NF prepared without NPs pre-treatment. The obtained results will contribute to improving the technique of preparation of the colloidal stable working fluids and coolants for power systems with high energy efficiency.

Keywords*: nanofluid (NF); α-Al_2O_3 nanoparticle (NP); aggregative stability; adsorbed layer*

Фізика аеродисперсних систем. – 2023. – № 61. – С.55-62

УДК 53.082.55; 535.36; 539.22

***Фудулей Н.О.*[1], *Хорольський О.В.*[1,2]**

[1]*Одеський національний університет іменіІ.І. Мечникова, вул. Дворянська 2, Одеса, 65082; e-mail:* nata.fudulei@gmail.com

[2]*Полтавський національний педагогічний університет імені В.Г. Короленка, вул. Остроградського, 2, Полтава 36003; e-mail: khorolskiy.alexey@gmail.com*

Особливості статичного розсіяння світла водними розчинами сироваткового альбуміну людини

У роботі наведено результати дослідження молекулярного розсіяння водними розчинами сироваткового альбуміну людини. Методами статичного розсіяння світла отримано, що концентраційна залежність інтенсивності молекулярного розсіяння відрізняється від подібних залежностей для розчинів полімерів типу поліетиленгликолю або полівінілового спирту. На відміну від них концентраційні залежності інтенсивності МРС мають пік розсіяння за концентрацій 6%, який може розглядатися як аномальне розсіяння подібне до розсіяння світла у водних розчинах деяких речовин, частіше – спиртів. Отримане у роботі положення піку розсіяння світла співпадає з характерною точкою водних розчинів альбумінів різного походження, яка визначається концентрацією білкового компонента у плазмі крові ссавців. Детальний аналіз отриманих результатів потребує нових досліджень по температурним залежностей піків інтенсивності МРС та результатів лазерної кореляційної спектроскопії інтенсивності розсіяного світла.

***Ключові слова**: молекулярне розсіяння світла, коефіцієнт розсіяння, водні розчини, альбумін, астрономічні камери.*

Вступ. Молекулярне розсіяння світла (МРС) є одним із надпотужних оптичних методів дослідження конденсованого стану речовини [1-5]. У одній з перших монографій присвячених МРС [5] сказано – «кожне фізичне явище, що веде до розсіяння світла, залишає на ньому “відбиток”, змінюючи інтенсивність, поляризацію, спектральний склад». Наприклад, всього за допомогою визначення залежностей коефіцієнту розсіяння світла можна визначити термодинамічні властивості та структуру розчинів та дисперсних систем.

Коефіцієнт розсіяння світла (коефіцієнт Релея) визначається як відношення інтенсивності випромінювання, що проходить через досліджувану речовину I_0 до інтенсивності розсіяного випромінюванняI, а з врахуванням геометрії досліду його представляють як: $R = \frac{Ir^2}{I_0 V}$. Тут V – об’єм розсіяння, а r – відстань між об’ємом розсіяння та детектором випромінювання.

При дослідженні коефіцієнта розсіяння розбавлених водно-спиртових розчинів [2] було показане існування особливих точок, в околі яких спостерігалось збільшення інтенсивності МРС, яке за своїми характеристиками є аномальним. Подібна поведінка МРС є характерною і для водних розчинів KCl [3], хоча його величина значно менша. Таке розсіяння стали вважати аномальним, тому що звичайне МРС у розчинах відбувається лише на флуктуаціях концентрації та

DOI: 10.18524/0367-1631.2023.61.291097

густини [1, 5], йому не властиво положення в вузький області малих концентрацій та зростання з зменшенням температури. У роботах останнього десятиріччя було показано, що таке розсіяння пов'язане з утворенням мікронеоднорідної структури у розчинах і може розглядатися як структурний фазовий перехід.

Окрема проблема останнього часу – дослідження розчинів біологічного походження. Завдяки доступності вихідного матеріалу найбільшого використання для потреб медицини, фармакології, молекулярної біології та біохімії набули протеїнові макромолекули альбумінів – сироваткового альбуміну людини, бичачого сироваткового альбуміну, овальбуміну тощо [6, 7]. Просторова структура і конформація біомакромолекул у фізіологічних рідинах значним чином визначає їх функціональні властивості у живому організмі.

Сироваткові альбуміни становлять близько 2/3 загальних білків плазми крові, їхня концентрація у сироватці крові – 35-50 г/л [7, 8]. Сироватковий альбумін має найменшу молекулярну масу серед білків плазми крові – близько 67 кДа, проте вносить найбільший вклад у 75-80% в осмотичний тиск крові [9, 10]. Альбумін є головним протеїном, який відповідає за транспортну, регуляторну та накопичувальну функції крові. Сироваткові альбуміни забезпечують транспорт гормонів, жирних кислот, метаболітів, токсинів, лікарських речовин, катіонів металів (Na^+, K^+, Ca^+) тощо [6, 7].

Сироватковий альбумін людини (САЛ) – це глобулярний протеїн, який складається з 585 амінокислотних залишків, об'єднаних у один макромолекулярний ланцюг довжиною 350 Å з достатньо складною просторовою структурою [7]. Вторинна структура макромолекул альбуміну складається з альфа-спіралей і бета-складок, стабілізованих водневими зв'язками, а також невпорядкованої частини макромолекулярного ланцюга. Завдяки 17 дисульфідним зв'язкам між цистеїновими залишками альфа-спіралей утворюється доменна будова макромолекул альбуміну, яка визначає третинну структуру макромолекул, а гідрофобні взаємодії між доменами визначають глобулярну структуру білка [6, 7].

У кристалічному стані макромолекула сироваткового альбуміну людини згорнута у компактну конформацію правильної трикутної призми серцеподібної форми зі сторонами 80 Å і висотою 30 Å [11]. Сироватковий альбумін добре розчиняється у водних розчинах і має визначні властивості стосовно води: 1 г альбуміну здатний зв'язати 18 мл води [10]. Структура макромолекули альбуміну у водному розчині зазнає значних змін внаслідок теплового руху молекул води та конформаційних змін частин ланцюга макромолекули.

Відомо, що структура і динаміка макромолекули сироваткового альбуміну людини залежить від концентрації, температури, pH його водних розчинів, присутності солей і денатурантів. Проте, єдина картина зв'язку структури макромолекули альбуміну з фізичними властивостями рідинного середовища наразі відсутня. Зазначена проблематика потребує подальших системних досліджень, частиною яких є дана робота.

Метою даної роботи є отримання залежності інтенсивності статичного інтегрального розсіяння світла від концентрації розчинів. Об'єктом дослідження

є сироватковий альбумін людини. Відомо, що розсіяння білковими розчинами є більш інтенсивним, ніж для чистих рідин і більшості молекулярних розчинів. Для порівняння, величина коефіцієнта розсіяння води складає $2 \cdot 10^{-6} см^{-1}$, водних розчинів KCl порядку $10^{-7} см^{-1}$ [2], а для білку в водному розчині $R = 2 \cdot 10^{-4} см^{-1}$ (за концентрації $c = 10^{-3} г/мл$ та $M = 5 \cdot 10^{5}$ Да) [5].

1. Матеріали та метод дослідження. Для приготування розчинів використовувалися: фармакологічний розчин сироваткового альбуміну людини 20% та вода для ін'єкцій. Вихідні данні для базового розчину альбуміну: розчин двокомпонентний та розчинник – вода, концентрація діючого компоненту задава-

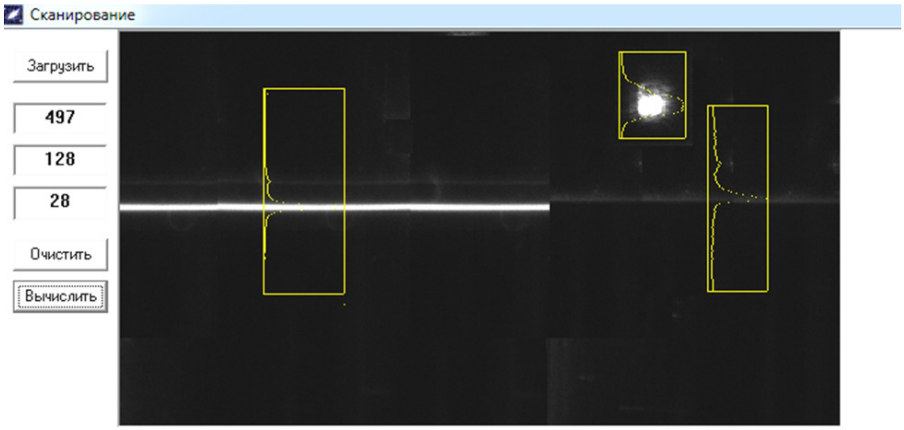


Рис. 1. Загальний вигляд програмної оболонки Light для визначення інтенсивності розсіяння світла. Ліворуч – розсіяння лазерного випромінювання 532нм у бензолі, праворуч – розсіяння у воді. Нагорі – зображення опорного випромінювання, яке подається у поле зору камери.

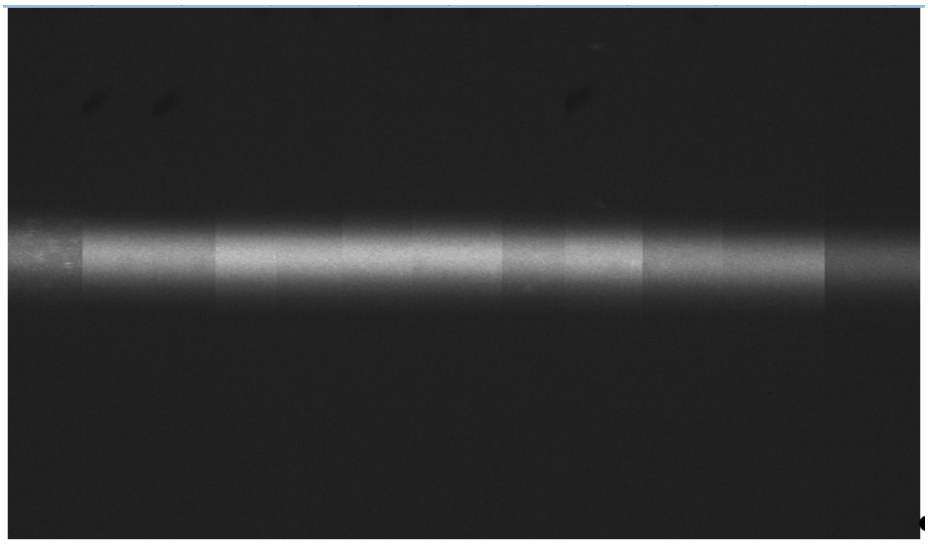


Рис.2. Залежність інтенсивності розсіяного світла водними розчинами сироваткового альбуміну людини від концентрації білкового компоненту у розчині. Представлена комбінована «перетяжка променя» побудована відрізками зображень отриманих камерою ZWOASI 120MM (Рис.1) при проходженні лазерного випромінювання 532нм через розчини різних концентрацій, зліва – направо 20%, 15%, далі - від 10% до 1% з кроком в один відсоток.

лась з відносною точністю 0.01. Концентрація розчинів визначалась за об'ємом компонент. При приготуванні експериментальних зразків використовувалась автоматична піпетка-дозатор змінного об'єму 1÷500 мкл. Точність роботи дозатора контролювалась аналітичними терезами з абсолютною похибкою 0.2 мг й при максимальній дозі 500 мкл становила 0,2% відносної похибки.

Для дослідження МРС використовували: напівпровідниковий лазер з довжиною хвилі 532нм, систему коліматорів та фотоприймач, астрономічну камеру ZWOASI120MM спряжену USB-кабелем з робочим комп'ютером дослідника. Методику застосування астрономічних камер у експериментах з молекулярної оптики описано у [12]. Лазерний промінь проходячи через систему коліматорів, потрапляв на кювету з досліджуваним розчином, надалі, проходячи через зразок він фіксувався фотоприймачем. Астрономічна камера ZWOASI 120MM здатна фіксувати дуже слабкі світлові потоки, що використовується при фіксації метеорів, тому експериментальні задачі молекулярного розсіяння світла розв'язуються аналогічно та з легкістю. Отримані зображення оброблялися спеціально розробленою програмою Light [12], результатами обробки якої є умовні значення інтенсивності досліджуваних зразків як властивість зафіксованого фото (рис.1).

2. Результати експериментів. Під час проходження лазерного променя через водний розчин сироваткового альбуміну людини (рис.2), було добре видно, навіть неозброєним оком, що інтенсивність розсіяного світла для різних концентрацій відрізняється.

Надалі отримані зображення розчинів оброблювалися за допомогою програми Light. Результати розрахованої інтенсивності в залежності від концентрації розчинів представлені на рис.3.

Зразки отримувались розведенням базового розчину 20%. З графіку добре видно, що при концентрації розчину від 0.2 до 0.15 г/мл інтенсивність розсіяння світла збільшувалась, й найбільше її значення (плато максимумів) спостерігалось при концентрації 0.05 - 0.1 г/мл, потім інтенсивність променя зменшується при менших концентраціях від 0.05 до 0.01 г/мл.

3. **Обговорення результатів.** Варто зауважити, що така поведінка розчину (збільшення інтенсивності) при деяких концентраціях, схожа зі зростанням коефіцієнта розсіяння водних розчинів KCl за концентрацій порядку 10^{-3}÷10^{-4} мольної частки солі [3]. Для розчинів солі коефіцієнт МРС зростав в максимумі при мольній частці $x \approx 0.0024$. Подібний ріст коефіцієнта не є характерним для розсіяння на флуктуаціях концентра-

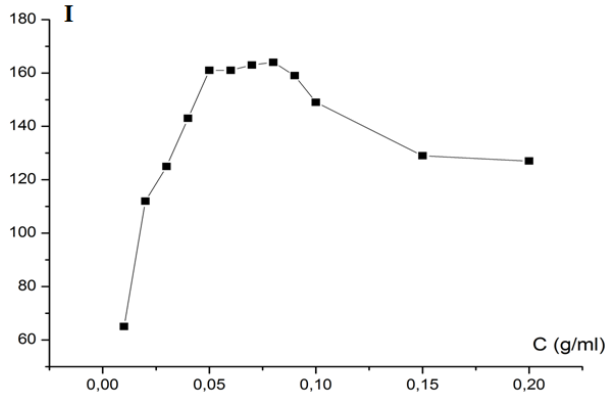


Рис.2. Залежність інтенсивності розсіяного світла від концентрації водного розчину сироваткового альбуміну людини. Інтенсивність наведено в умовних одиницях при обробці цифрового зображення.

ції та густини. Як результат, авторами було зазначено, що подібний аномальний пік розсіяння міг бути обумовлений: наявністю гідратних оболонок іонів, виникненням нестабільності системи (за певних температур та концентрацій) та утворенням макроскопічних структур (кластерів).

Білкові молекули складаються з гідрофобних (знаходяться в середині молекули) та гідрофільних (на поверхні) зв'язків. Відомо, що альбуміни добре розчиняються в воді, їх негативно заряджені полярні групи знаходяться на поверхні білкової молекули, вони притягують до себе позитивно заряджені диполі молекул води, внаслідок чого навколо протеїну утворюється гідратна оболонка.

Всього існує 3 види молекул води в білковому розчині:

1. Сильно пов'язана вода, молекули є частиною білкової структури;
2. Пов'язана вода, складає гідратну оболонку;
3. Об'ємна (вільна) вода.

В складі пов'язаної води, окремо виділяють перший гідратний шар, властивості якого визначаються властивостями поверхні білку, дипольним моментом та поляризацією; інші шари оболонки, є більш рухомими.

В експериментах по вимірюванню крайового кута з рядом рідин, на шарах гідратованого САЛ [13], було виявлено, що при гідратації сироваткового альбуміну, молекули води жорстко орієнтуються, таким чином, що утворюють перший молекулярний шар, з орієнтацією 98%, а другий – 30%. При цьому молекули води в гідратній оболонці мають ближче направлені атоми H до білку, й далі від його поверхні атоми O. Така оболонка перешкоджає утворенню осаду та агрегації білку.

Знаючи молекулярну масу молекули сироваткового альбуміну людини 66.5 кДа [7], та те, що 1 г білку може пов'язати 0.3 г води [14] Можемо розрахувати кількість молекул води, пов'язаних в розчині з однією молекулою альбуміну, за допомогою виразу $\frac{N_{мол}(H_2O)}{N_{мол}(alb)} = \frac{n_{H_2O}}{n_{alb}}$. Отримаємо, що на 1 молекулу сироваткового альбуміну людини припадає близько 1108 молекул пов'язаної води (для порівняння на один іон солі KClприпадає 250-300 молекул води) [3]. Таке значення є доволі великим, але цілком можливим, зважаючи на те, що макромолекула цього білку має велику активну поверхню й може транспортувати різні речовини в організмі (амінокислоти, гормони, іони важких металів і т.д.).

Згідно з даними [15], при дослідженні залежності густини гідратних оболонок від відстані до поверхні білка, для глобулярних білків було виявлено, що їх структурне впорядкування знаходиться на відстані до 7Å та може включати 4 гідратних оболонки. Також варто зауважити, що густина першого молекулярного шару має густину майже на 10% більше ніж вільна вода розчину [16].

Наступний фактор, що може впливати на інтенсивність розсіяння – утворення макроскопічних структур або ж кластерів.

В ряді робіт [17, 18] досліджувались розчини САЛ з домішками солей різних металів (мідь, кадмій, свинець, калій та європій). При наявності в білкових розчинах таких молекул, відбувається їх пов'язування з макромолекулами протеїну. В результаті, поверхневий заряд білків зменшується, що призводить до

диполь-дипольної міжмолекулярної взаємодії [17]. Для неї характерна орієнтаційна впорядкованість макромолекул, енергія визначається наступним виразом: $E = \frac{p^4}{6\pi r^6 \varepsilon kT}$, де p – дипольний момент. З формули видно, що при підвищенні температури тепловий рух молекул буде збільшуватись, тим самим дезорієнтуючи їх та понижуючи енергію взаємодії, але при збільшені дипольного моменту, енергія орієнтаційної взаємодії буде зростати. Величина дипольного моменту для альбуміну сироватки людини складає p = 500 Д при ізоелектричній точці pH = 4.8 [18]. Таке значення моменту є великим, тому вважається, що для комплексу альбуміну та йонів металів буде домінуючою диполь-дипольна взаємодія. Відповідно, при знаходженні на невеликих відстанях подібні комплекси будуть утворювати дипольні кластери.

Описаний вище вид взаємодії, на жаль, не відповідає нашим розчинам (САЛ та вода), тому для них буде діяти кулонівське відштовхування. Енергія зарядженого іона та дипольної молекули води складає: $E_q = \frac{q^2 p_w^2}{12\pi\varepsilon r_0^4}\frac{1}{kT}$, де q – заряд іона, p_w – дипольний момент молекули води.

Подібне збільшення значень інтенсивності може бути зумовлене наявністю структурних змін в макромолекулах альбуміну. В роботах присвячених дослідженню цієї речовині [19-20] зауважується, що на структурні зміни макромолекул впливають: температура, концентрація та pH речовини.

Дослідження залежності ефективних радіусів макромолекул від температури, концентрації та водневого показника pH має визначальне значення для встановлення характеру перебудови внутрішньої структури макромолекул та відтворення процесів олігомеризації в системі.

Із експериментальних даних зсувної в'язкості водних розчинів альбуміну за допомогою коміркового підходу побудовані поверхні ефективних радіусів макромолекул сироваткового альбуміну людини [19] у діапазоні концентрацій (0.82÷23.8) мас.% при pH 7.0 та бичачого сироваткового альбуміну [21] в концентраційному інтервалі (2.0-27.2) мас.% при pH 5.0 в інтервалі температур (278-318) К. У роботі [19] показано, що у всьому температурному інтервалі при pH 7.0 ефективні радіуси сироваткового альбуміну людини до концентрації ~5 мас.% залишаються незмінними, а при концентраціях >5 мас.% ефективні радіуси альбуміну у водному розчині нелінійно зменшуються. У роботі [21] показано, що у всьому температурному інтервалі при pH 5.0 до концентрацій ~5 мас.% відбувається стрімке нелінійне зростання, а для концентрацій >5 мас.% – нелінійне зменшення ефективних радіусів макромолекул бичачого сироваткового альбуміну. При концентрації ~5 мас.% спостерігаються максимуми ефективних радіусів макромолекул бичачого сироваткового альбуміну, положення яких виявляється незалежним від температури, а ефективні радіуси з ростом температури зменшуються несуттєво. Зроблено висновок, що з огляду на схожу просторову структуру макромолекул досліджених альбумінів подібними рисами вказаних залежностей є незалежність від температури ефективних радіусів макромолекул при концентраціях ≥10 мас.% та практично рівність ма-

ксимальних ефективних радіусів сироваткового альбуміну людини (44 Å) і бичачого сироваткового альбуміну (43.5 Å) у межах похибок моделювання[21].

Висновки.

1.Отриманий пік інтенсивності молекулярного розсіяння світла при дослідах по статичному інтегральному розсіянню світла водними розчинами сироваткового альбуміну людини є аналогічним до піків аномального розсіяння світла у деяких водних розчинах типу вода-спирти.

2.Пік молекулярного розсіяння світла отриманий у цій роботі збігається за концентраційним положенням з концентрацією білкового компоненту у нативній плазмі крові ссавців та овоальбуміну.

3. Отримані результати необхідно доповнювати даними динамічного розсіяння світла та концентраційними залежностями таких базових термодинамічних величин як густина, в'язкість та поверхневий натяг.

Література:

1. *Вукс М.Ф.* Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. – Л.: Изд-во Ленингр.ун-та, 1979. – 320 с.
4. *Вукс М.Ф., Шурупова Л.В.* Рассеяние света и фазовыепереходы в водных растворах простых спиртов // Оптика и спектроскопии. – 1976. – Т.40, №1. – С. 154.
5. *Чечко В.Є., Гоцульский В.Я.* Аномальне (додаткове) розсіяння світла у водних розчинах KCl // Укр. фіз. журн. – 2018. – Т.63, №7. – С. 652-657.
6. *V.Y.Chechko, V.Y.Gotsulskiy, N.P. Malomuzh.*Peculiar points of aqueous solutions of mono-hydrogen alcohols // J.Mol.Liq. - 2022, 367, 120537
7. *Фабелинский И.Л.* Молекулярное рассеяние света. – М.: Высшая школа, 1965. – 512 с.
8. *Rodwell V.W., Bender D.A., Botham K.M., Kennelly P.J., Weil P.A.* Harper's Illustrated Biochemistry. – McGraw Hill, 2018. – 800 p.
9. *Peters T.* All about Albumin Biochemistry, Genetics and Medical Applications. – Academic Press: San Diego, CA , 1996. – 432 p.
10. *Хмелевский Ю.В., Усатенко О.К.* Основные биохимические константы человека в норме и при патологии. – К.: Здоров'я, 1987. – 160 с.
11. *Тарасенко Л.М., Непорада К.С., Григоренко В.К.* Функціональна біохімія: підручник. – Полтава, 2000. – 216 с.
12. *Ковалкіна Л.О., Мороз Г.І.* Альбумін – препарат поліфункціональної дії // Український журнал екстремальної медицини імені Г.О. Можаєва. – 2010. – Т. 11, № 3. – С. 18-22.
13. *He X.M., Carter D.C.* Atomic Structure and Chemistry of Human Serum Albumin // Nature. – 1992. – V. 358(6383). – P. 209-215.
14. *Фудулей Н.О., Горбаньов Ю.М.* Використання астрономічної камери ZWO ASI120MM для дослідження молекулярного розсіяння світла // Фізика аеродисперсних систем. – 2022. – №60. – С.53-62.

15. *Van Oss C. J., & Good R. J.* Orientation of the water molecules of hydration of human serum albumin // Journal of Protein Chemistry. – 1988. – V. 7(2). – P. 179–183.
16. *Jackson M. B.* Molecular and Cellular Biophysics. – New York, 2006. – 524 p.
17. *Рубцова Е.В., Соловей А.Б., Лобышев В.И.* Статистические характеристики гидратных оболочек белков. Компьютерное моделирование // ВМУ. Серия 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. – 2015. – №5. – С. 33-38.
18. *Svergun D.I., Richard S., Koch M.H.J. et al.* Protein hydration in solution: Experiment observation by x-ray and neutron scattering // Proc.Natl. Acad. Sci. – 1998. – V. 95(5). – P. 2267.
19. *Тихонова Т.Н., Петрова Г.П., Петрусевич Ю. М., Федорова К.В., Кашин В.В.* Образование дипольных нанокластеров в растворах основных белков сыворотки крови, содержащих ионы европия и калия //Биофизика и медицинская фізика. – 2011. – №2. – С.82-87.
20. *Петрова Г.П., Петрусевич Ю.М., Тен Д.И.* Образование дипольных комплексов в растворах белков с мало концентрацией ионов тяжелых металлов: диагностика методом лазерного светорассеяния // Квантовая электроника. – 2002. – Т. 32, № 10. – С. 897–901.
21. *Хорольський О.В.* Ефективні радіуси макромолекул альбуміну людини із даних по зсувній в'язкості його водних розчинів // Український фізичний журнал. – 2019. – Т. 64, № 4. – С. 285-290.
22. *Khorolskyi O.V., Malomuzh N.P.* Macromolecular sizes of serum albumins in its aqueous solutions //AIMS Biophysics. – 2020. – Т. 7, №4. – С. 219-235.
23. *Хорольський О.В., Москаленко Ю.Д.* Обчислення розмірів макромолекул бичачого сироваткового альбуміну згідно даних із в'язкості його водних розчинів // Український фізичний журнал. – 2020. – Т. 65, № 1. – С. 40-48.

N.O. Fuduley, O.V. Khorolskyi.

Peculiarities of static light scattering by aqueous solutions of human serum albumin

SUMMARY

The paper presents the results of the study of molecular light scattering (MLS) by aqueous solutions of human serum albumin.Using static light scattering methods, it was found that the concentration dependence of molecular scattering intensity differs from similar dependences for solutions of polymers such as polyethylene glycol or polyvinyl alcohol.In contrast, the concentration dependences of MLS intensity have a scattering peak at concentrations of 6%, which can be considered as anomalous scattering similar to the scattering of light in aqueous solutions of some substances, more often - alcohols.The position of the light scattering peak obtained in the work coincides with the characteristic point of aqueous solutions of albumins of various origins, which is determined by the concentration of the protein component in the blood plasma of mammals.A detailed analysis of the obtained results requires new studies on the temperature dependence of the MLS intensity peaks and the results of laser correlation spectroscopy of the intensity of scattered light.

Key words: *molecular light scattering, scattering coefficient, aqueous solutions, albumin, astronomical cameras.*

УДК 621.896

***Popovskii A. Yu.*[1], *Altoiz B.A.*[2], *Butenko A.F.* [2]**

[1.] *National University "Odessa Maritime Academy", Ukraine, 65029, Odessa, Didrikhson str., 8; E-mail: alexejpopovskij57@gmail.com;*
[2.] *Odessa National University. Ukraine, 65082, Odessa, Dvoryanskaya str.*

The structure of overlapped epitropic LC

The proposed model of the structure of the wall-adjacent epitropic liquid crystalline layer considers it as an oligomeric system of thread-like associates in a non-associated liquid. The results of ELC studies of layers of aliphatic hydrocarbon - n-hexadecane are analyzed. The study of the ELC phase in n-alkanes is important both for the modification of the quantitative physical theory of this phenomenon, and in a practical sense, as it allows to solve practical problems related to the control of boundary friction in mechanisms and parts of machines. Previously, the results of rheological and structural-optical studies of the properties of these systems were considered separately, and the results obtained in the molecular-statistical model were not correlated in detail with the results of rheological measurements for the case of overlapped near-surface layers. To interpret the results of studies (by rheological and optical methods) of such a layer in interlayers of n-hexadecane, symmetrically limited by conductive substrates, it is proposed to take into account the increase in the concentration of the ordered component ("pile") under the condition that the wall layers of epitropic liquid crystals in the interlayer overlap. It will also allow to take into account the results obtained in the molecular statistical model in the processing of rheological data.

***Key words**: epitropic liquid crystalline layer, associate, alkane, viscosity.*

Introduction. The effect of a solid substrate action on near-surface non-mesogenic liquid layers, which induces there an orientationally ordered supramolecular structure such as the epitropic LC phase [1], has been known for quite a long period of time [1, 2], but its study still allows us to obtain a new information about the nature of interaction of liquids and solid bodies in the region of their interphase boundary. The studying of ELC properties is continued to this day both by experimental [5 - 10] and theoretical [3, 4, 11, 12] methods. The investigation of ELC phase in n-alkanes is important both for modifying the quantitative physical theory of this phenomenon [11 - 14] and in a practical sense [15], since it allows us to solve practical problems related to the control of boundary friction in mechanisms and machine parts.

Characteristics of ELC layer structural component. In a series of works [19-20] modification of the classical methods for studying the structure of bulk liquids [21], makes it possible to establish that for large thicknesses (larger than twice the equilibrium thickness of the ELC layer $D > 2d_{s0}$) the liquid layers are heterophase - between the structured ELC layers adjacent to the substrate, there is exists a "bulk" isotropic liquid. Thinner ($D < 2d_{s0}$) interlayers are homophase and contain only an orientationally ordered ELC layer. Concepts developed for analyzing the results of the rheological investigations of interlayers [24 - 27] allow one to interpret the main

DOI: 10.18524/0367-1631.2023.61.291101

flow characteristics using a structural-rheological model, which operates [26, 27] with the values of the viscosity μ_0 and thickness of ELC layers $\boldsymbol{d_s}$. In the absence of a shear flow of liquid, the ELC layers near each of the substrates have an equilibrium thickness d_{0s}, and the thickness isotropic "bulk" liquid of the interlayer (viscosity η_{vol}) is equal to $D - 2d_{0s}$.

On the other side, in accordance with the statistical model [11, 14], the ELC layer is treated as a homogeneous mixture of "pile" (with a fraction q) of "thread-like" molecular associates of medium length $\boldsymbol{d_{0s}}$ (consisting mainly of liquid dimers) between which there is an unassociated "isotropic" liquid (with a fraction $1 - q$). Adjoined to the adsorption centers of the substrate surface, such a quasi-polymer "pile" exists above the melting point T_m in the overheated temperature range $\Delta T = \left(T - T_m\right) \sim 30 - 40K$.

The characteristics of the "pile" (configuration and concentration of associates) depend on the properties of liquid molecules, the degree of overheating ΔT, the intensity of shear flow and the ratio between the average size of associates d_{0s} and the thickness of the interlayer D (under the condition $D < d_{0s}$). With increasing overheating ΔT, the peripheral molecules break away from associates and move into the "bulk" liquid, and the associates themselves desorb and change their conformational flexibility. In the process of such "orientational" melting [28] of the ELC layer, both its thickness and the proportion of "pile" $\boldsymbol{q}$ in it decrease, and the latent heat of this melting corresponds in order of magnitude to the phase transition of the ELC - isotropic liquid [17, 19]. From the idea that on each of the substrates bounding the symmetrical heterogeneous interlayer there is a "pile" of an ELC layer of finite thickness $\boldsymbol{d_{0s}}$, it follows the possible type of structure of such an interlayer at different ratios $\boldsymbol{D}$ and $\boldsymbol{d_{0s}}$

An increase in the intensity of the shear flow leads to a change in the configuration of associates and to a decrease in their concentration (they are partially "cut off") with a corresponding decrease both in the viscosity ($\mu\left(\gamma\right) < \mu_0$) and in the thickness of the ELC layer (the layer is "cut off" [24]), so it is obvious that the function $d_s\left(\gamma, \Delta T\right)$ is monotonically decreasing in both parameters. This effect is also reflected in the value of the interlayer effective viscosity η_{eff}. When the thickness of the heterophase symmetrical interlayer decreases to a value $D = 2d_s$, the value η_{eff} increases, because of the decreasing of the less viscous central interlayer ("bulk" isotropic liquid) relative proportion. With a further decrease in the interlayer thickness, the viscosity also increases due to the appearance of an "overlapped" region between two ELC layers, since with the interpenetration of a "pile", the viscosity of the central part of the interlayer increases to a value $\mu^* > \mu$. The value of the isothermal effective viscosity of such interlayers, as well as the marginal (in the absence of flow, at $\gamma \to 0$) effective viscosity may be calculated by solving of the Navier-Stokes equation for the selected rheomodel [30]. The value of inverse effective viscosity in dimensionless form depends linearly on the inverse thickness of the interlayer [26]:

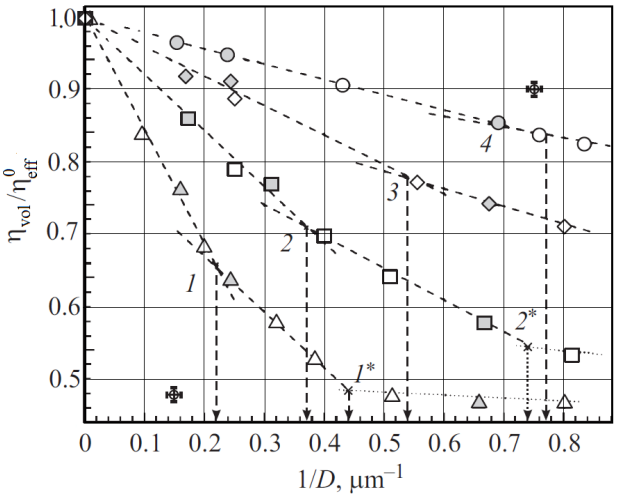


Fig. 1. Dependences of the "marginal" relative viscosity of *n*-hexadecane on the reverse interlayer thickness $1/D$ [25] for different overheating temperatures ΔT, K: Δ – 1.5, □ – 6.5, ◇ – 12, o – 18 [26]. The numbers 1 – 4 indicate the kinking points of the dependence at $D = 2d_{0s}$, and the numbers 1* - 2* indicate the kinking points at $D = d_{0s}$.

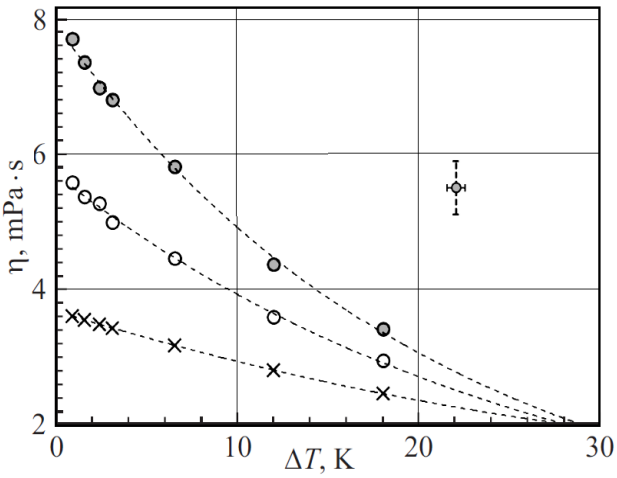


Fig. 2. Dependences of the "marginal" viscosity coefficients of *n*-hexadecane on steel on the overheating temperature above the melting point ΔT, K : o – for an "not overlapped" ELC layer, ● – for a completely "overlapped" ELC layer. x – for isotropic "bulk" liquid [26].

$$\frac{\eta_{vol}}{\eta^0_{eff}} = \begin{cases} 1 - \left(1 - \dfrac{\eta_{vol}}{\mu_0}\right) \cdot \dfrac{2d_{0s}}{D}, & D > 2d_{0s} \\ \eta_{vol}\left(\dfrac{2}{\mu_0} - \dfrac{1}{\mu_0 *}\right) - \eta_{vol}\left(\dfrac{1}{\mu_0} - \dfrac{1}{\mu_0 *}\right) \cdot \dfrac{2d_{0s}}{D}, & d_{0s} < D < 2d_{0s} \end{cases}, \quad (1)$$

here the parameters indexed by zero correspond to equilibrium values.

It gives a possibility to simplify the analysis of the results of viscosity interlayers measurement in order to establish the changes in their structure in accordance with the proposed model.

Fig. 1 shows graphs of four experimental dependencies for different temperatures of *n*-hexadecane interlayers [25]. The abscissas of the first break points correspond to the inverse double equilibrium thicknesses of the layers $1/(2d_{0s})$, and of the seconds - to their inverse values $1/d_{0s}$, while their ordinates determine the values of the coefficients of the "marginal" viscosities of a homogenious ELC layer – in "not overlapped" and "overlapped" cases. Hence it is possible to establish the temperature dependences of these "marginal" coefficients (Fig. 2). As it can be seen from Fig. 3, the viscosity of the ELC layer is higher than the proper bulk value, and the viscosity of the overlapped ELC layer is even higher, but with increasing temperature both these values and their difference decrease, and at $\Delta T \approx 30$ K all three viscosity coefficients become almost the same.

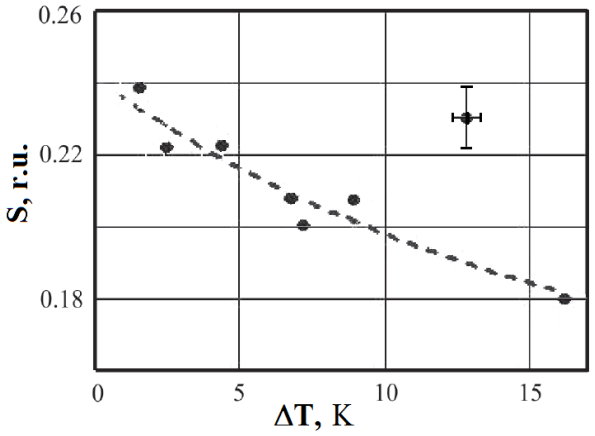


Fig.3. Temperature dependence of the equilibrium value of the orientational order parameter ***S*** for an ELC layer of *n*-hexadecane on a metallized quartz substrate, found by the admixtured absorption dichroism method [29].

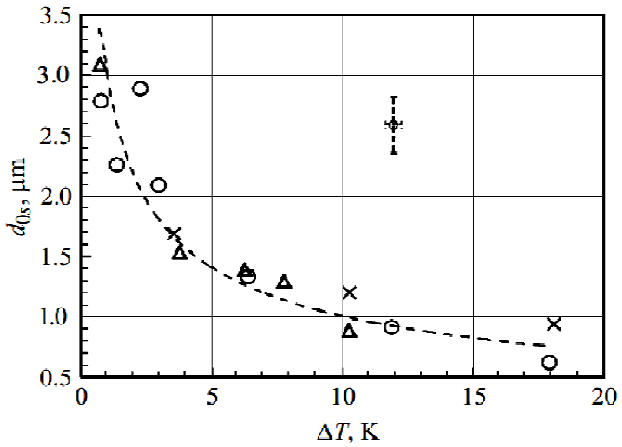


Fig. 4. Temperature dependence of the equilibrium thickness of the ELC layer of n-hexadecane on a metal according to measurement data: X – impurity dichroism, O – anisotropy of the induced birefringence, Δ – viscosimetry [24, 27, 29]. The dotted line is the approximating trend.

Properties of the ELC layer structural component. The dependencies presented in Fig. 1, make it possible to get an additional information about the structural properties of an ensemble of oligomeric associates adsorbed on the active centers of the substrate, which can be considered as a quasi-polymer solution.

We will assume that the viscosity of the structural component of such a solution is equal to η_s, and its relative concentration in the layer is q. Similar values for the isotropic component of such a solution are equal to – η_{vol} and $(1-q)$. For a completely overlapped layer, these values are respectively equal - η_s* and q* for a structured component ("pile"), and for an isotropic liquid – η_{vol} and $(1-q^*)$, respectively. It is obvious that the degree of orientational ordering is connected with the concentration of pile "threads" oriented normal to the substrate and with their flexibility (directly proportional to a first approximation).

Therefore, it is necessary to determine the parameters of orientational ordering in a homogeneous ELC layer for the cases of a completely non overlapped ELC layer ($D = 2d_{0s}$) – S and of a completely overlapped ELC layer ($D = d_{s0}$) – S^*. Previously, in optical experiments of determination of ELC order parameter S by admixtured dichroism measurements, the slope of the graph of optical density thickness dependence $D_{opt} = f(D)$ (under the first assumption of ELC structure homogeneity) was averaged, i.e. this dependence for small interlayer thicknesses was assumed to be linear [29]. Relevant temperature dependencies for the equilibrium thickness of the wall-adjacent ELC layer and its order parameter were obtained (fig.3 and fig.4).

In order to take into account possible changes of S in the overlapped part of the interlayer, an expression for the thickness dependence of the optical density should be written in the form:

$$D_{opt}\left(D,k\right)=\int_{0}^{D}\left[1-S\left(t,k\right)\right]\cdot\mu_{iso}\cdot dt\,, \tag{2}$$

where μ_{iso} – is the linear absorption coefficient of an isotropic bulk liquid (of admixtured molecules), and k – is a set of varied parameters within the framework of the selected model dependence.

Minimization of the objective function $F\left(k\right)=\sum_{i}\left[D_{opt}\left(D_i,k\right)-D_{opt_i}{}^{\exp}\right]^2$ gives the possibility to establish the type of dependencies $S\left(\Delta T\right)$ and $S^{*}\left(\Delta T\right)$.

In order to calculate the viscosity and concentration of a structurally ordered oligomeric component of a mixture from known viscosity values of the isotropic component and the total viscosity of the entire mixture, various model relationships may be used, which, generally speaking, lead to similar results. So, using e.g. the Kendall–Monroe cube roots relation [30], we can write the system of equations:

$$\begin{cases}\sqrt[3]{\mu_0}-q\cdot\sqrt[3]{\eta_s}-\left(1-q\right)\cdot\sqrt[3]{\eta_{\mathbf{vol}}}=0\\ \sqrt[3]{\mu_0\,*}-q\,*\cdot\sqrt[3]{\eta_s\,*}-\left(1-q\,*\right)\cdot\sqrt[3]{\eta_{\mathbf{vol}}}=0\end{cases}, \tag{3}$$

which, allow us to get a numerical solution with considering additional restrictions on the concentration and viscosity of the "pile" components:

$$S<q<q^{*};\ S^{*}<q^{*}<1;\ \mu_0\,^{*}<\eta_s<\eta_s\,^{*} \tag{4}$$

for each value of the overheating temperature ΔT.

Conclusion. There was developed a concept of ELC layer as a two-component mixture, which similar to a concentrated quasi-polymer solution. This concept has been proposed for the ana lysis and processing of experimental results of optical and rheological measurements, which makes it possible to find the quantitative characteristics of the system oligomeric component and to compare it with the results obtained within the framework of a statistical model.

References:

1. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. Москва, Наука, 1985.
2. *Derjaguin B.V., Altoiz B.A., Popovsky Yu.M.* Orientationally ordered layers of saturated hydrocarbons and their derivatives on quartz surfaces // J. Colloid Interf. Sci. – 1992. – Vol. 148. No 1. – P. 56.
3. *Altoiz B.A., Popovskii Yu.M., Lyakhova E.S.* Ising model of epitropic liquid-crystalline phase // Colloid Journ. – 2000. – Vol. 62, №3. – P. 299.
4. *Lyakhova E.* Ising model of the epitropic liquid crystalline phase // J. Mol. Liquids. – 2001. – № 93. – P. 203.
5. *Сайдов Г. В., Амеличев В.А. и др.* Исследование структуры пленки нитробензола на поверхности сапфира методом спектроскопии внутреннего отражения // ЖФХ. – 1986. – Т. 60. Вып.6. – С. 1452.
6. *Меринов Ю.А., Меринова Н.В.* О взаимосвязи строения молекул жидкости с ее тенденцией к ассоциации // ЖФХ. – 1984. – Т. 58, Вып. 3. – С. 623.

7. *Mikhailenko V.I., Popovskii A.Yu., Kuznetsova A.A.* Effect of a solid substrate on orientational ordering and the process of associate formation in thin interlayers of solutions of some organic compound // J. Appl. Spectr. – 2006. – Vol. 73. № 4. – P. 499.
8. *Popovskii A. Yu., Popovskii Yu. M. at al.* Two component model of orientationally ordered wall adjacent liquid layers // Adv. Col. & Int. Sci. – 2003. – Vol.104. – P. 285.
9. *Popovskii Yu.M., Goryuk A.A.* Dielectric susceptibility of wall adjacent nitrobenzene layers //Adv. Coll. & Interf. Sci. – 2003. – Vol .104. – P. 293.
10. *Vettegren' V. I. & Tupitsyna A. I.* Investigation of the structure of thin layers of hexadecane on a metal substrate by infrared spectroscopy // Techn. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 24. – P.381
11. *Altoiz B. A., Bondarev V. N., Shatagina E. A. & Kiriyan S. V.* Model of organization of the epitropic liquid phase // Techn. Phys. – 2014. – Vol. 59. – P.1003.
12. *Stella Corsetti, Thomas Rabl et al.* Intermediate phases during solid to liquid transitions in long-chain n-alkanes // Phys Chem, Chem. Phys. – 2017. – Vol. 19. – P.13941.
13. *Baig C., Edwards B.J., Keffer D.J., Cochran H.D.* Rheological and structural studies of liquid decane, hexadecane, and tetracosane under planar elongational flow using nonequilibrium molecular-dynamics simulations // Journ. Chem. Phys. – 2005. – Vol. 122. – P. 184906.
14. *Altoiz B. A., Bondarev V. N.* Quasi-Macroscopic Boundary Structures in "Nonsimple" Fluids: Experiment and Model // Techn. Phys. – 2020. – Vol. 65. – P. 696.
15. *Kiriyan S. V., Altoiz B. A.* The rheology of motor oils with quasi-liquid crystalline layers in a tribotriad // Journ. of Friction and Wear. – 2012. – Vol. 33. – P. 274.
16. *Finch, G. I.* The Structure of Sliding Surfaces // Proc. Inst. Mech. Eng. – 1945. – Vol. 153. – P. 331.
17. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я.* Реология полимеров. – М.: Химия, 1977.
18. *Межиковский С. М., Аринштейн А.Э.* Олигомерное состояние вещества. – Москва: Наука, 2005.
19. *Altoiz B.A., Popovskii Yu.M., Popovskii A.Yu.* The structure of orientationally ordered boundary layers of liquids // Molecular Materials. – 1995. – Vol. 95. – P. 113.
20. *Алтоиз Б.А., Поповский Ю.М.* Физика приповерхностных слоев жидкости. – Одесса: Astroprint, 1996.
21. *De Gennes P.G.* The Physics of Liquid Crystals. – London: Cambridge Univ. Press, 1974. – 376 p.
22. *Xuan Zheng, Hongtao Zhu et al.* A molecular dynamics simulation of boundary lubrication: The effect of n-alkanes chain length and normal load // Wear. – 2013. – Vol. 301. – P. 62.
23. *Xia T. K., Uzi Landman.* Structure and Dynamics of Surface Crystallization of Liquid n-Alkanes // Physical Review B. – 1993. – Vol. 48, №. 15. – P. 11313.
24. *Altoiz B. A., Kiriyan S. V.* Structurized surface layers of normal alkanes // Journ. of Eng. Phys. and Thermophys. – 2010. – Vol. 83. – P. 650.

25. *Cui S. T., Gupta S. A., and Cummings P. T.* Molecular dynamics simulations of the rheology of normal decane, hexadecane, and tetracosane // J. Chem. Phys. – 1996. – Vol. 105. № 3. – P 1214.
26. *Altoiz B. A., Butenko A. F., Kiriyan S. V.* Epitropic Liquid-Crystal Hexadecane Layer in the Rheological Model of a Heterophase Interlayer // Techn. Phys. – 2018. – Vol. 63. – P. 1.
27. *Popovskii A. Yu., Altoiz B. A., Butenko A. F.* Structural Properties and Model Rheological Parameters of an ELC Layer of Hexadecane // Journ. of Eng. Phys. and Thermophys. – 2019. – Vol. 92. – P. 703.
28. *Ubbelohde A.R.* Melting and Crystal Structure. – Oxford (University Press), 1965. – 325 p.
29. *Altoiz B.A., Popovskii A. Yu., Butenko A.F.* Equilibrium parameters of a structured n-hexadecane layer // Physics of aerodisp. syst. – 2017. – № 54. – P. 35.
30. *Kendall J., Monroe K.P.* The viscosity of liquids. The viscosity-composition curve for ideal liquid mixtures // Journ. of Amer. Chem. Soc. – 1917. – Vol. 39, №. 9. – P. 1787.

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

Структура перекритих епітропних РК

АНОТАЦІЯ

Запропоновано модель будови пристінного епітропного рідкокристалічного шару як олігомерної системи ниткоподібних асоціатів у неасоційованій рідині. Аналізуються результати досліджень ЕРК шарів аліфатичного вуглеводня – n-гексадекану. Дослідження ЕРК-фази в н-алканах є важливим як для модифікації кількісної фізичної теорії цього явища, так і в практичному сенсі, оскільки дозволяє вирішувати практичні задачі, пов'язані з контролем граничного тертя в механізмах і деталях машин. Раніше результати реологічних та структурно-оптичних досліджень властивостей цих систем розглядалися окремо і результати отримані в молекулярно-статистичній моделі ніяк не корелювалися із результатами віскозіметричних вимірів. Для інтерпретації результатів досліджень (реологічними та оптичними методами) такого шару в прошарках n-гексадекану, симетрично обмежених провідними підкладками, запропоновано враховувати збільшення концентрації впорядкованої компоненти ("ворсу") за умови перекриття пристінних шарів епітропних рідких кристалів у прошарку. Це дозволить також врахувати в обробці реологічних даних результати отримані в молекулярно-статистичній моделі.

Ключові слова: *епітропний рідкокристалічний шар, асоціат, алкани, в'язкість.*

Фізика аеродисперсних систем. – 2023. – № 61. – С.70-88

ТЕПЛОМАСООБМІН

УДК 536.423

Копійка О.К., Калінчак В.В., Черненко О.С., Іванов М.О.
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
E-mail: teplophys@onu.edu.ua

Теоретичне та експериментальне дослідження тепломасообміну, випаровування та займання крапель бінарних розчинів етанолу та бутанолу в холодному повітрі

Представлені результати дослідження взаємозв'язаних процесів тепломасообміну і кінетики випаровування одиночних крапель нижчих спиртів - етанолу, бутанолу та їх бінарних сумішей з початковим розміром крапель 1.5-2.5 мм в повітрі кімнатної температури при атмосферному тиску. Для опису процесів тепломасопереносу різних за початковим складом крапель паливної суміші запропоновані прогностичні оцінки динаміки зміни розміру, складу і температури крапель досліджуваних палив в ході їх випаровування. З врахуванням температурної залежності теплоти пароутворення запропонована аналітична залежність для оцінки температури поверхні краплі однокомпонентних палив, що випаровується. Порівняльний аналіз отриманих в рамках розглянутої моделі розрахункових даних дозволив запропонувати можливий механізм випаровування крапель бінарних паливних сумішей і пояснити деякі особливості в поведінці основних характеристик цього процесу. Показано, що підвіс у вигляді термопари якісно впливає на поведінку з часом температури і розміру краплі.

***Ключові слова**: тепломасообмін, випаровування, спирти, розчин, крапля, термопара.*

Вступ. При випаровуванні крапель бінарного розчину відоме поняття «вибіркового випаровування» [1], при якому більш летючий компонент випаровується швидше, оскільки його тиск насиченої пари біля поверхні краплівищий. В якості бінарних розчинів, як об'єктів таких досліджень, часто використовуються розчини води та спиртів (етанолу, метанолу, бутанолу) [2-5], різних спиртів (ізопропанолу та бутанолу) [6]. Дослідження випаровування крапель різних рідин та їх сумішей при кімнатній температурі дозволяє дуже ретельно дослідити внесок різних чинників (конвекції, складу суміші, домішок, підкладки чи підвісу, лазерного випромінювання, тощо)[7-10]. Швидкості випаровування в таких умовах невисокі і немає необхідності в ускладненні лабораторного обладнання для термостатування.

В роботі [11] проводиться огляд моделей нагрівання та випаровування моно- та багатокомпонентних крапель. Вони базуються на аналітичному розв'язку рівняння дифузії ззовні та всередині краплі рідини. При чисельному розв'язку задачі випаровуванні краплі припускається, що на кожному кроці радіус крапель сталий, але змінюється накожному часовому кроці в результаті випаровування. Модель була узагальнена на випадок, коли радіус крапельки є лінійною функцією часу. У найбільш загальному випадку процес випаровування крапель

DOI: 10.18524/0367-1631.2023.61.291121

включає дві основні фази: 1) відрив молекул від поверхні краплі в газ у безпосередній близькості від крапель (власне випаровування) та 2) дифузія пари з поверхні краплі в навколишній газ. В більшості випадків увага приділяється лише другому процесу, ігноруючи деталі першого. Крім того припущення, що пара в околицях поверхні крапель завжди насичена, дає можливість приймати рівність швидкості випаровування та швидкості дифузії пари від поверхні крапель до навколишнього газу. Більшість розрахунків та експериментів проведені на краплях діаметром до 150 мкм, які вільно падали. Досліджувалися суміші ацетону та етанолу в повітрі кімнатної температури.Представлена також і квазидискретна модель, що придатна для моделювання нагрівання та випаровування крапель, які складаються з великої кількості компонентів. Вона описана та застосована до аналізу крапель дизельного та бензинового палива.

Традиційно в якості добавок до мінеральних рідкихпалив використовується етанол (C_2H_5OH) [12]. Інші гомологи ряду низьких спиртів, наприклад, 1-бутанол (C_4H_9OH), теж знаходять все більш широке застосування [13]. 1-бутанол має більш високу теплота згорання і кращу стабільність змішувача з моторними паливами, але більш високу собівартість в порівнянні з етанолом. Ситуація змінилася з появою економічних та екологічно ефективних методів мікробіологічного синтезу бутанолу та його ізомерів зпоновлюваних видівросли нної сировини за допомогою бактерій Ralstonia eutropha та Clostridium acetobutylicum [14].

В роботі [15] представлені результати випаровування в повітряному струмені в діапазоні температур 20 – 100°С крапель водних сумішей етанолу, метанолу і ацетону в усьому діапазоні зміни концентрацій. Показало лінійне зниження їх розміру в часі і нерівномірність температури по поверхні (з допомогою тепловізора) для різних умов дослідження. Початковий розмір крапель, що підвішувалися на термопарі, складав 2-3 мм.

За допомогою методу інфрачервоної термографії [16] експериментально підтверджено наявність трьох стадій зміни температури поверхні при випаровуванні крапель водно-спиртових розчинів різної концентрації, підвішених на нитці: початкове різке падіння температури, стадія постійної температури і плавне її підвищення до температури навколишнього повітря. В результаті експериментів встановлено, що концентрація розчину впливала на процес випаровування крапель. Чим вище була концентрація етанолу, тим характер зміни температури поверхні і геометричних параметрів краплі був більше подібний до зміни аналогічних параметрів краплі спирту.

В роботі [17] запропонована формула для розрахунку температури поверхні випаровування в повітрі температури 20-100 °С бінарних сумішей рідин як досконалого розчину (етанол/метанол) так і азеотропних розчинів (вода/ацетон, бензол/ацетон, етанол/ацетон) з використанням подібності процесів тепло- і масообміну.Цікаві експериментальні дослідження [18] швидкості ізотермічного випаровування підвішених крапель представників гомологічного ряду спиртів (пропанол ÷ октанол) в інтервалі тисків 750 – 30 мм. рт. ст. в атмосфері азоту при значенні температури газового середовища 20°С. Показано, що при тисках більших за 100 мм.рт.ст. випаровування всіх досліджених речовин відбувається

в дифузійному режимі. На початковому етапі випаровування бінарний розчин пропанол-октанол різних початкових концентрацій можна вважати ідеальним.

Результати [19] чисельного моделювання процесу випаровування одиночних крапель нижчих спиртів – етанолу,1-бутанолута їх бінарних сумішей з початковим розміром крапель 2 мм в нагрітому повітряному середовищі (440÷675К) при атмосферному тиску якісно відрізняються від результатів інших авторів, наприклад [11]. Так,в [19] при випаровуванні краплі отримано, що бінарна суміш випаровується поетапно: спочатку етанол, а потім бутанол.

Метою даного дослідження є дослідження процесу випаровування одиночних крапель бінарних сумішей нижчих одноатомних спиртів – етанолу і 1-бутанолу в повітрі кімнатної температури при атмосферному тиску з використанням дискретно-компонентного підходу.

При дослідженні випаровування крапель, зазвичай, не враховують температурні залежності фізичних властивостей рідин (насамперед, теплоти пароутворення). Можливий вплив підвісу, в тому числі і термопари, намагаються зменшити за рахунок зменшення їх діаметру. В даній роботі увага приділятиметься і на врахуванні цих особливостей.

Моделювання. Розглянемо сферичну краплю бінарного розчину радіусом r_s, який значно більше довжини вільного пробігу молекул в газовій фазі, що оточує краплю,при атмосферних тисках [20]. Це наближення дозволяє вважати газ, який оточує краплю, суцільним середовищем. Процес випаровування краплі спочатку йде через утворення в газовій фазі насиченого шару, який знаходиться в термодинамічній рівновазі з поверхнею краплі (кінетична стадія), а потім масообміном (дифузією) за рахунок градієнтів концентрацій. Зменшення з часом маси (радіуса краплі r_s) лімітується дифузією компонентів краплі з її при поверхневого шару. Повний тиск, який складається з парціального тиску повітря $p'_{air,S}$ та компонентів краплі $p'_{1,S} + p'_{2,S}$ (в насиченому шарі) дуже швидко (зі швидкістю звукової хвилі) встановлюється рівним атмосферному тиску. В насиченому шарі бінарного розчину парціальний тиск парів компонент p'_{is} залежать від температури поверхні краплі T_s (закон Клаузіуса-Клапейрона) та мольної долі компонента в краплі X_i. Крім компонентів бінарної суміші в насиченому шарі поблизу поверхні краплі присутнє повітря (кисень та азот), яке для зручності приймається, як загальний третій компонент.

Поблизу поверхні краплі і в повітрі виконується закони Дальтона. Тому граничні умови для парціальних тисків задовольняють умовам:

$$p'_{1,S} + p'_{2,S} + p'_{air,S} = P_0,\ \ p'_{air} = p'_N + p'_O,\ \rho_i = \frac{\mu_i p'_i}{RT},$$

$$p'_N \,/\, p'_O = 0.79 / 0.21,\ p'_{1,\infty} = 0,\ p'_{2,\infty} = 0,\ p'_{air,\infty} = P_0,$$

Для молярних $Y_{vi} = p'_i / P_o$, а також для масових часток компонентів в газовій фазі $Y_i = \dfrac{\rho_i}{\rho_1 + \rho_2 + \rho_{air}} = \dfrac{\mu_i p'_i}{\mu_1 p'_1 + \mu_2 p'_2 + \mu_{air}\left(P_0 - p'_1 - p'_2\right)}$, справедливо

$$Y_{v1} + Y_{v2} + Y_{vair} = 1 \ \text{ і } \ Y_1 + Y_2 + Y_{air} = 1.$$

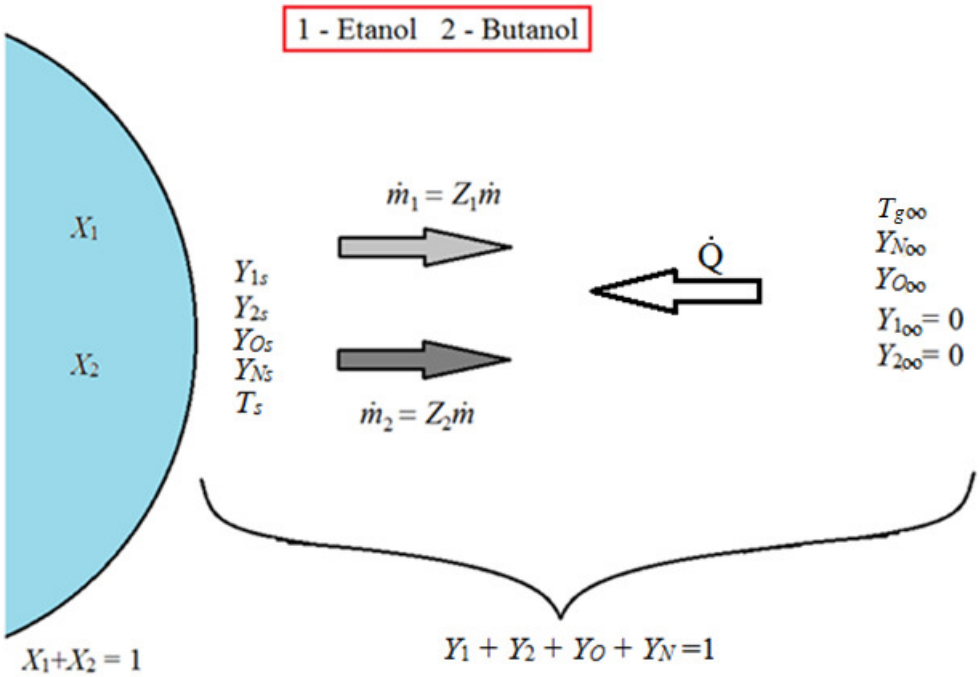


Рис.1 Схема тепло масообміну системи «крапля розчину – повітря». X – масова частка в краплі, Y – масова частка в повітрі, Z – частка в загальному масовому потоці випаровування

Тут індекси*i*: 1 – етанол, 2 – бутанол, *a* – повітря (*air*), $\mu_{air} = 0.79\mu_N + 0.21\mu_O$ – молярна маса газової суміші, μ_i – молярна маса і-го компоненту, μ_N = 28 кг/моль, μ_O = 32 кг/моль, $P_0 = 10^5$ Па – атмосферний тиск, p_i' – парціальний тиск і-го компоненту.

Масова X_i і молярна $X_{\nu i}$ частка компонента в краплі бінарного розчину

$$X_i = \frac{m_i}{m_1 + m_2}, \quad X_1 + X_2 = 1, \quad X_{\nu i} = \frac{X_i/\mu_i}{X_1/\mu_1 + X_2/\mu_2}.$$

Згідно закону Рауля у насиченому шарі бінарного розчину парціальний тиск парів компонент p_{is}' збільшується пропорційномольної частці в краплі:

$$p_{is}' = X_{\nu i} p_{is} = \frac{X_i/\mu_i}{X_1/\mu_1 + X_2/\mu_2} p_{is}.$$

Масова частка насичених парів і-тій складової розчину біля поверхні краплі Y_{is} пропорційна мольній частці $X_{\nu i}$ компонента в розчині (закон Рауля), парціальному тиску насичених парів чистого компонента p_{is} і відношенню молярних мас компонента μ_i і газової суміші при поверхні краплі $\overline{\mu}_{gs}$:

$$Y_{is} = X_{\nu i} \frac{\mu_i p_{is}}{\overline{\mu}_{gs} P_0}. \qquad (1)$$

Молярна маса компонента газової суміші при поверхні краплі $\overline{\mu}_{gs}$ визначається через концентрації насичених парів компонент:

$$\overline{\mu}_{gs} = \left(\mu_1 X_{v1} \frac{p_{1s}}{P_0} + \mu_2 X_{v2} \frac{p_{2s}}{P_0} + \mu_{air} \left(1 - X_{v1} \frac{p_{1s}}{P_0} - X_{v2} \frac{p_{2s}}{P_0} \right) \right). \quad (2)$$

Для випадку випаровування при низьких температурах повітря, менших за температуру кипіння $X_{vi} << 1$, тому $\overline{\mu}_{gs} \approx \mu_{air}$ і

$$Y_{is} = X_{vi} \frac{\mu_i p_{is}}{\mu_{air} P_0}. \quad (3)$$

Температурна залежність тиску насиченої пари p_{is} визначаєтьсязаконом Клаузіуса-Клапейрона в диференціальній формі:

$$\frac{d \ln p_{i,S}}{dT} = \frac{\mu_i L_i(T)}{RT^2}.$$

Залежність теплоти пароутворення від температури $L_i(T)$ можна з похибкою до 2% визначити згідно формули Ватсона [21, 22], яку в температурному інтервалі додатково з точністю до 4% від 0 °С до температури кипіння рідини можна лінійно апроксимувати [23]:

$$L_T = L_{T_0} \left(\frac{T_{cr} - T}{T_{cr} - T_0} \right)^{0.38} = L_{T_0} \left(1 + \frac{T_0 - T}{T_{cr} - T_0} \right)^{0.38} \approx L_{T_0} - A(T - T_0), \quad A = \frac{0.38 L_{T_0}}{T_{cr} - T_0}, \quad (4)$$

де T_{cr} – критична температура рідини, К, T_0 – деяка характерна температура. В даній роботі взято температуру середовища. Наприклад, для етанолу при T_0 = 298 Кі T_{b1} = 351 Кveличина $(T–T_0)/(T_{cr}–T_0) < 0.25$.

Для етанолу L_{273} = 951 кДж/кг, T_{cr} = 514 К. Для бутанол-1 L_{273} = 736кДж/кг, T_{cr} = 563К. При T_0 = 293 К маємо для етанолу A = 1600 Дж/(кг·К), для бутанолу A = 1010 Дж/(кг·К).

Залежність тиску насиченого пару від температури можна визначити з закону Клаузіуса-Клапейрона в диференціальній формі, використовуючи (4), як це було зроблено в [23]. Однак при випаровуванні краплі в холодному повітрі діапазон температур невеликий і з високою точністю можна вважати питому теплоту пароутворення сталою, наприклад розраховану при температурі газової суміші по (4). Тоді залежність тиску насиченого пару від температури приймає класичного вигляду:

$$p_{is} = P_0 \exp\left[\frac{L_{T_0 i} \mu_i}{R} \left(\frac{1}{T_{bi}} - \frac{1}{T_s} \right) \right], \quad (5)$$

де T_{bi} – температура кипіння i-го компонента, T_s– температура поверхні краплі.

В більш загальному випадку тиск насиченої пари залежить від діаметру краплі (формула Томсона): $p_{is,d} = p_{is} \exp\left(\frac{4\sigma_i \mu_i}{d \rho_i RT} \right)$, де σ – коефіцієнт поверхневого натягу. Це необхідно враховувати, бо при зменшенні розміру частинок відбувається і зменшення поверхневої енергії. Однак, при стандартних умовах цей ефект суттєвий лише для крапель з діаметрами d< 10 нм. Так, для краплі

етанолу діаметром 1 мм відповідний множник мало відрізняється від одиниці: $\exp\left(\frac{4\sigma_i\mu_i}{d\rho_i RT}\right)-1=\exp\left(\frac{4\cdot 22.8\cdot 10^{-3}\cdot 56\cdot 10^{-3}}{10^{-3}\cdot 790\cdot 8.31\cdot 298}\right)-1\sim 0.5\cdot 10^{-6}$, для 1мкм ~ 10^{-3}.

Перенос тепла(до поверхні краплі) і мас компонентів краплі (від поверхні краплі) в газовій фазі відбувається за рахунок зовнішньої конвекції та перетворення конденсованої фази в газовий потік відносно поверхні краплі (стефанівська течія). Швидкість стефанівскої течії в припущенні рівності коефіцієнтів дифузії компонентів в газовій суміші може бути виражена через швидкість випаровування краплі:

$$4\pi r^2\rho_g u=\dot m_1+\dot m_2=\dot m,\ \ \dot m=-\frac{dm}{dt}=-\frac{d\left(\pi\rho d^3/6\right)}{dt}.$$

Масові и теплові потоки в газовій фазі через будь-яку сферичну поверхню радіуса $r>r_s$ з врахуванням стефанівскої течії представимо у вигляді:

$$\dot m_i=-4\pi r^2 D_{gi}\rho_g\frac{dY_i}{dr}+4\pi r^2 u\rho_g Y_i, \tag{6}$$

$$\dot Q=4\pi r^2\lambda_g\frac{dT}{dr}-4\pi r^2 u\rho_g c_{pg}T=\sum_i \dot m_i L_i-4\pi r_s^2 u_s\rho_{gs}c_{pg}T_s. \tag{7}$$

Тут і далі індекс *i* вказує на величини, що відносяться до *i*-тої компоненти паливної суміші; $\dot m_i=-\frac{dm_i}{dt}$ – масовий потік компоненти, тобто швидкість її випаровування, D_{gi} – коефіцієнт дифузії парів у навколишньому середовищі, ρ_g – густина газової суміші.

Передбачається, що масовий потік *i*-ої компоненти від поверхні краплі пов'язаний з загальною швидкістю випаровування краплі:

$$\dot m_i=Z_i\dot m.$$

де Z_i – частка масового потоку *i*-го компонента в загальному масовому потоці.

Тоді рівняння (6) перепишеться в вигляді:

$$\dot m Z_i=-4\pi r^2 D_{gi}\rho_g\frac{dY_i}{dr}+\dot m Y_i \tag{8}$$

з наступними граничними умовами: $r=r_s$, $Y_i=Y_{is}$, $r\to\infty$, $Y_{ig}=0$.

Після інтегрування (8) отримаємо, що масова швидкість випаровування краплі діаметром $d=2r_s$ дорівнює:

$$\dot m=2\pi d\frac{Sh}{2}D_{gi}\rho_g\ln\left(1+B_i\right)\ B_i=\frac{Y_{is}}{Z_i-Y_{is}} \tag{9}$$

При невисоких температурах повітря ($T_{g\infty}<T_{bi}$), зазвичай, величина $B_i<<1$, тому $\ln\left(1+B_i\right)\approx B_i$. В результаті масова швидкість *i*-тої компоненти суміші є:

$$\dot m_i=2\pi d\frac{Sh}{2}D_{gi}\rho_g\frac{X_i}{Z_i-Y_{is}}Y_{is}, \tag{10}$$

де B_i – число Сполдінга для масообміну.

Розмір краплі зменшується згідно рівняння:

$$-\frac{\partial d}{\partial t}=\frac{4}{d}\frac{Sh}{2}\frac{D_{gi}\rho_g}{\rho_L}\frac{Y_{is}}{Z_i-Y_{is}},\qquad d\left(t=0\right)=d_0. \qquad (11)$$

Згідно (9) значення масової швидкості випаровування краплі не повинна залежати від вибору визначальною її і-тій компоненти. У припущенні рівності коефіцієнтів дифузії компонентів у газовій фазі це означає сталість числа Сполдінга $B_1 = B_2$. Це рівність дозволяє отримати, що масові потоки компонент від краплі співвідносяться як їх масові концентрації насичених парів: $Z_1/Z_2 = Y_{1s}/Y_{2s}$. З урахуванням $Z_1 + Z_2 = 1$ маємо

$$Z_i=\frac{Y_{is}}{Y_{1s}+Y_{2s}}. \qquad (12)$$

Причому варто пам’ятати, що $Y_{1s} + Y_{2s} + Y_{as} = 1$.

Зміна температури сферичної краплі бінарного розчину в процесі її випаровування в газовому середовищі відбувається відповідно до рівняння:

$$\rho_L c_L \pi\frac{d^3}{6}\frac{dT_s}{dt}=\pi d^2\alpha(T_{g\infty}-T_s)-\sum_i L_i\dot{m}_i\,,T_s\left(t=0\right)=T_{s0}. \qquad (13)$$

Коефіцієнти тепломасопереносув умовах природної конвекції приймалися у припущенні $\mathrm{Re}=\sqrt{0.5Gr}$:

$$\alpha=\frac{\lambda_g Nu}{d},\beta_1=\frac{D_{1,g}Sh}{d},\ \beta_2=\frac{D_{2,g}Sh}{d},Gr=\frac{\left(T-T_g\right)gd^3}{T_0\cdot\nu_g^2},$$

$$Sh=2+0.6\mathrm{Re}^{1/2}Sc^{1/3},\ Nu=2+0.6\mathrm{Re}^{1/2}\mathrm{Pr}^{1/3},$$

де λ_g – коефіцієнт теплопровідності навколишнього газу; $D_{1,g}$, $D_{2,g}$ – коефіцієнти дифузії першого і другого компонентів; *Nu* – число Нуссельта, *Sh* – число Шервуда, Re – число Рейнольдса, *Gr* – число Грасгофа, ν_g – коефіцієнт кінематичної в’язкості повітря; *Sc*, Pr – числа Шмідта і Прандля.

Всередині приведеної плівки для коефіцієнтів дифузії компонентів, густини і коефіцієнта теплопровідності газової суміші застосовувалися такі температурні залежності (T_g – температура навколишнього середовища):

$$D_{gi}=D_{gi0}\left(\frac{T_s+T_g}{2T_0}\right)^{n_i}\frac{P_0}{P},\ \lambda_g=\lambda_{g0}\left(\frac{T_s+T_g}{2T_0}\right)^{n_0},\ \rho_g=\rho_{g0}\frac{2T_0}{T_s+T_g}\frac{P}{P_0}.$$

Густина та питома теплоємність краплі визначаються як

$$\rho_L=\left(\frac{X_1}{\rho_1}+\frac{X_2}{\rho_2}\right)^{-1},\ c_L=X_1c_1+X_2c_2.$$

Система рівнянь (11) , (13) розв’язувалася чисельно з використанням методу кінцевих різниць. Інші параметри для розрахунку [24]: $D_{g10} = 10\cdot10^{-6}$ м^2/с, $D_{g20} = 7.1\cdot10^{-6}$ м^2/с, $\rho_{g0} = 1.29$кг/м^3, $\lambda_{g0} = 0.0224$ Вт/(м·К), $T_{b1} = 351$ К, $T_{b2} = 391$ К, $\rho_1 = 804$ кг/м^3, $\rho_2 = 825$ кг/м^3, $c_1 = 2270$ Дж/(кг·К), $c_2 = 2200$ Дж/(кг·К), $n_1 = n_2 = 1.75$, $n_0 = 0.75$, $P = P_0 = 1.013\cdot10^5$ Па.

В асимптоті, коли концентрація однієї з компонент суміші бралася рівною нулю, модель дозволяє отримати картину випаровування однокомпонентного палива.

Аналіз чисельних результатів. Результати розв'язку системи (11)-(13) для моделювання кінетики випаровування крапель діаметром 1.5 мм бінарної суміші етанолу і 1-бутанолупредставлені на рис.2.Хід випаровування крапель бінарної суміші спиртів якісно відрізняється від крапель монопалива, і містить ряд додаткових особливостей немонотонного характеру. Так температура краплі моно палива (рис.4a,c) протягом всього часу випаровування залишається сталою, та все ж

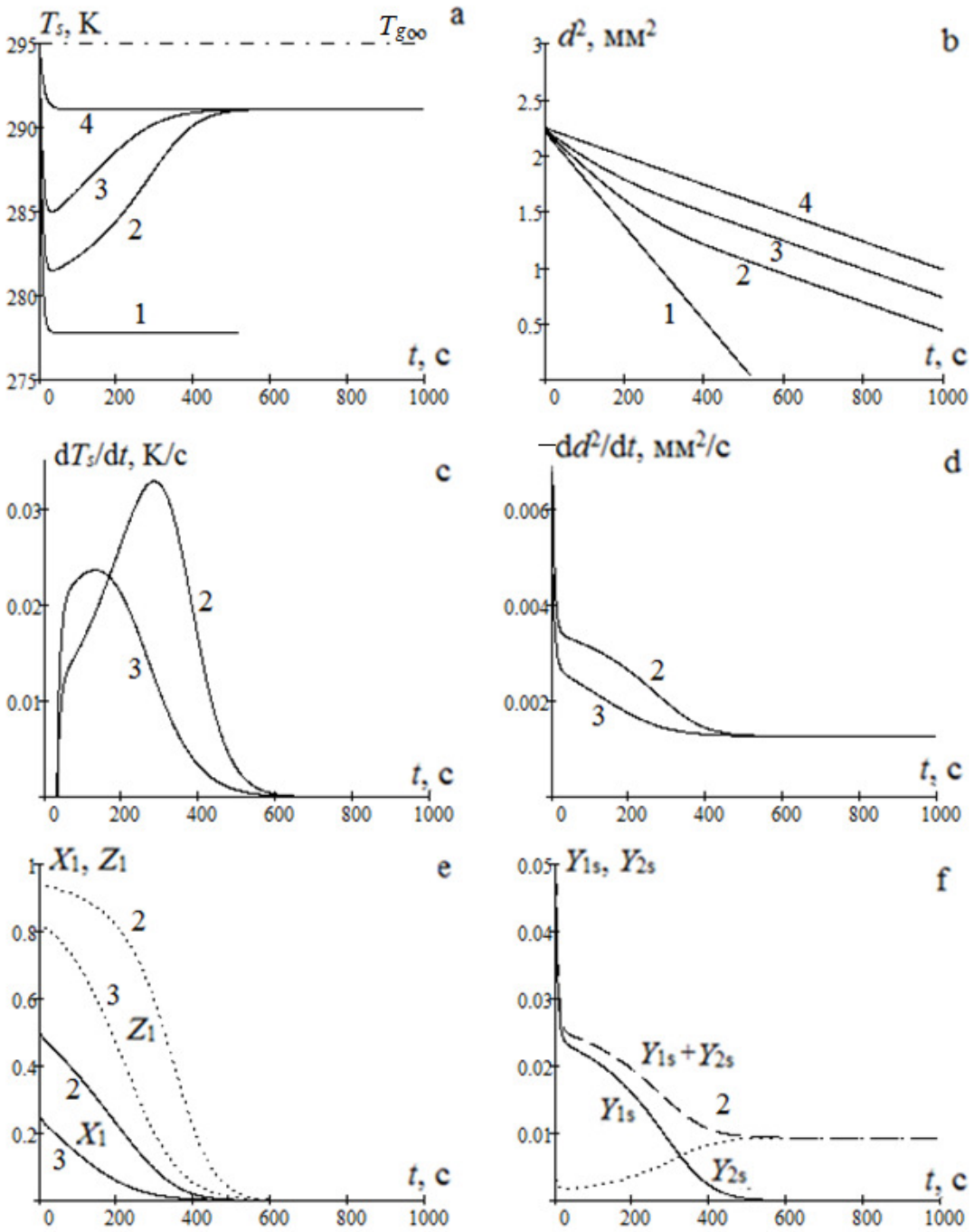


Рис. 2. Кінетика випаровування крапель бінарного розчину етанолу та бутанолу (крива 1 – 100/0%, 2 – 50/50%,3 – 25/75%, 4 – 0/100%) в повітрі температури 295 К a) температура краплі, b) квадрат діаметра краплі, c) часова похідна температури краплі, d) часова похідна квадрату діаметра краплі, e) масова частка етанолу в розчині X_1 і частка масового потоку етанолу в загальному масовому потоці при випаровуванні Z_1; f) поверхневі концентрації насиченого пару етанолу та бутанолу.

меншою за температуру навколишнього повітря. При цьому швидкість зміни квадрату діаметру краплі відповідає класичному закону Срезневського.

В певний момент після початку випаровування (30-40 с) температура краплі бінарного розчину (рис.2a) досягає мінімального значення, яке залежить від складу краплі. Протягом наступних 6 хвилин температура краплі монотонно зростає доки не досягне температур випаровування бутанолу. На залежності діаметру краплі від часу з'являється точка перегину, що характеризує зміну швидкості випаровування.

Падіння температури краплі до мінімального значення пов'язане з випаровуванням етанолу: чим більша частка етанолу в суміші, тим більша різниця між мінімальною температурою випаровування та температурою повітря (рис.2a).

Точка перегину на залежності $T(t)$ (максимум на рис. 2c) характеризує зміну швидкості випаровування (рис. 2b). Після точки перегину швидкість випаровування практично не змінюється (рис.2d) і відповідає швидкості випаровування бутанолу. До точки перегину швидкість випаровування не залишається сталою.

Цікаво, що при масовій концентрації етанолу в розчині $X_1 = 25 – 50$ % на початковому етапі переважно випаровуєтьсясаме він ($Z_1 > 80$ %). Тому доволі швидко частка етанолу в краплі зменшується до нуля. В точці перегину на залежності $T(t)$концентрація насиченого пару бутанолуY_{2s} на поверхні краплі починає переважативідповідну концентрацію для етанолу Y_{2s}(рис. 2f).

Експериментальне дослідження випаровування крапель на термопарі. Крапля підвішувалася на хромель-алюмелевій термопарі з товщиною термоелектродів в 200 мкм. Потім за допомогою спеціального механізму вводилася через отвір в верхній частині всередину горизонтально розташованої герметичну піч, в якій підтримувалася стала температура. Через прозору бокову стінку піч освітлювалася білим світлом з метою утворення контрастного зображення краплі веб-камерою через іншу бокову сторону печі. Таким чином, крапля виглядала темною на світлому фоні (рис 3). Площина термопари лежить в площині рисунка. Розмір краплі в перпендикулярному напрямі до рисунку практично співпадає з вертикальним розміром краплі.

Цифрова обробка зображень дозволила отримати залежність діаметру краплі в часі. Покази термопари записувалися за допомогою мультивольтметра Picotest300.

Найбільш точні вимірювання швидкості випаровування крапель проведені на порівняно великих (близько 1 мм) краплях, підвішених на тонких нитках. Нехтувати відведенням тепла через нитку при випаровуванні крапель летючих

Рис. 3. Кінограма краплі діаметром 1.65 мм розчину 50% етанолу і 50% 1-бутанолу. Кадри через 4 хв.

рідин, особливо при підвішуванні їх на термопарі, у жодному випадку не можна [23].

Кількість тепла, що надходить до краплі через нитку за одиницю часу, знаходиться як [23, 25]:

$$Q_m = \pi r_m^2 \lambda_m \left.\frac{dT}{dx}\right|_{x=0} = \pi r_m \lambda_m \sqrt{\frac{2\alpha r_m}{\lambda_m}} \left(T_{g\infty} - T_s\right),$$

де r_m – радіус нитки, λ_m – теплопровідність матеріалу нитки. Для алюмелю і хромелю при 20°С коефіцієнти теплопровідності рівні λ_m = 17.6 Вт/(м·К).

Таким чином, враховуючи, що термопара має два електроди (N = 2), рівняння зміни температури поверхні краплі прийме вигляд:

$$\rho_L c_L \pi \frac{d^3}{6} \frac{dT_s}{dt} = \pi d^2 \alpha (T_g - T_s) - \sum_i L_i \dot{m}_i + N Q_m, \qquad T_s\left(t=0\right) = T_{s0}. \quad (14)$$

На рис. 4 представлені результати розрахунку системи рівнянь (11) та (14). В кожному з випадків спостерігається достатньо швидке досягнення мінімальної те-

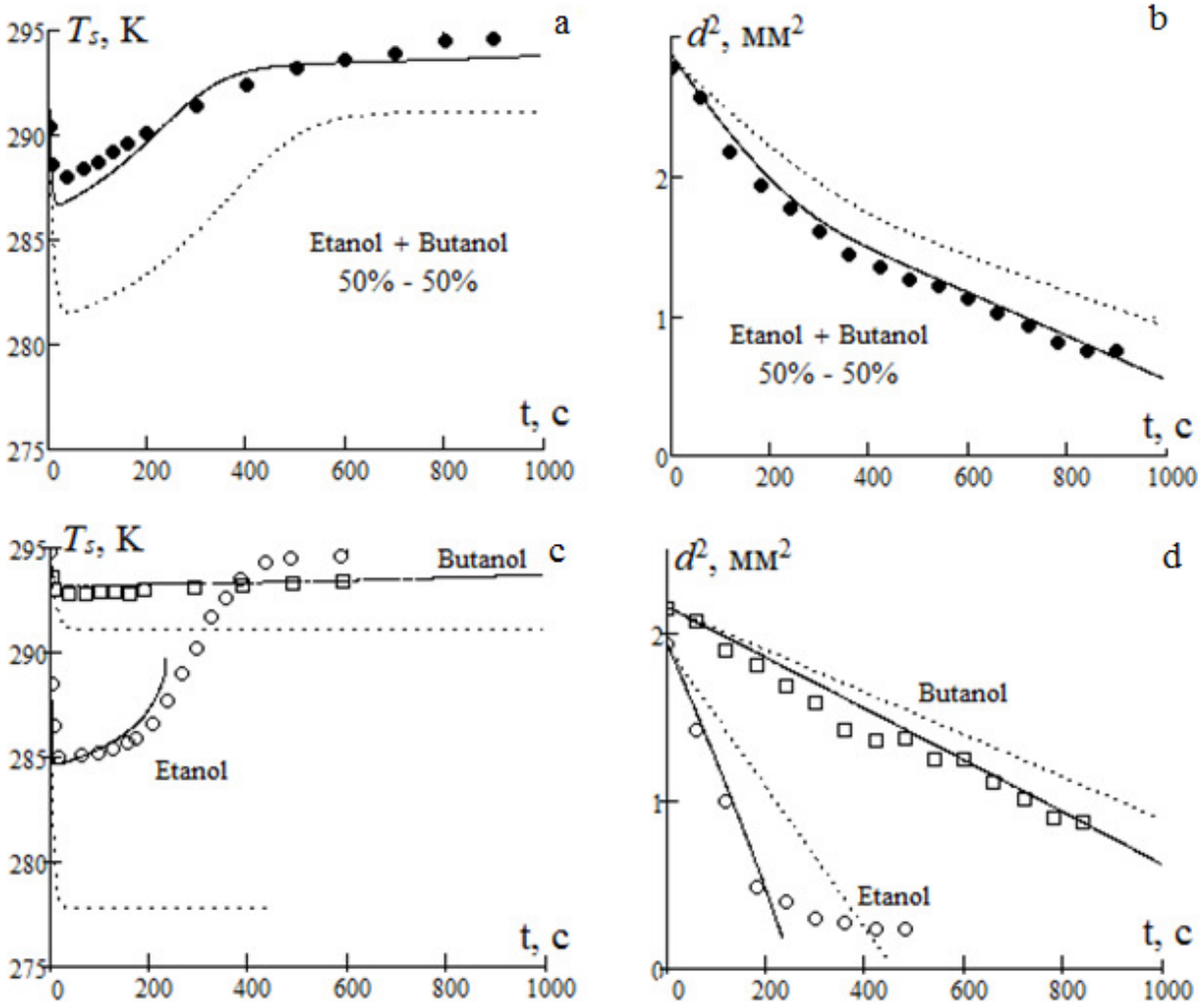


Рис. 4. Кінетика випаровування крапель бінарного розчину етанол/1-бутанолта чистих рідин в повітрі температури 295 К. ●,○, □ – експериментальні дані на термопарі. Суцільна та пунктирна лінії – розрахунок з врахуванням та без врахування тепловтрат через термопару, відповідно.

мператури випаровування і подальше монотонне зростання до температур близьких до температури навколишнього повітря.

Підвищення температури краплі пояснюється тим, що додаткове підведення тепла (теплопровідність електродів на 3 порядки вище теплопровідності повітря)призводить до підвищення стаціонарної температури краплі. Тобто різниця між температурами середовища і краплі зі зменшенням розміру падає. Крім цьогозі зменшенням розміру краплі необхідно враховувати зменшення вільної поверхні краплі на величину поверхні теплопередачі електродів.

Отже, використання класичної константи випаровування за тепловою моделлю без внесення поправок неможливе. Згідно дифузійної моделі швидкість випаровування (10) практично не змінюється, тому константу випаровування за цією моделлю можна використовувати.

Для краплі етанолу (рис.4cd) спостерігається уповільнення випаровування в другій половині. Візуально крапля етанолу (на відміну від інших) піднімається по електродах і виміряти розмір краплі дуже важко.

Аналітична оцінка температури та константи випаровування краплі. Використавши (9), (11) та (12), квадрат діаметру краплі бінарного розчину змінюється згідно рівняння:

$$-\frac{\partial d^2}{\partial t} = 8\frac{Sh}{2}\frac{D_{gi}\rho_g}{\rho_L}\frac{Y_{1s}+Y_{2s}}{1-Y_{1s}-Y_{2s}}, \qquad d\left(t=0\right)=d_0,$$

і після підстановки (3) і припущення, що Y_{1s} , Y_{2s} <<1, маємо:

$$-\frac{\partial d^2}{\partial t} = 8\frac{Sh}{2}\frac{D_{gi}\rho_g}{\rho_L}\frac{X_{v1}\mu_1 p_{1s}+\left(1-X_{v1}\right)\mu_2 p_{2s}}{\mu_{air}P_0} \qquad (15)$$

або через масові концентрації

$$-\frac{\partial d^2}{\partial t} = 8\frac{Sh}{2}\frac{D_{gi}\rho_g}{\rho_L\mu_{air}P_0}\frac{X_1 p_{1s}+(1-X_1)p_{2s}}{X_1/\mu_1+(1-X_1)/\mu_2}.$$

Отже, значення константи випаровування $K_{evap}=-\partial d^2/\partial t$ для краплі бінарного розчину в холодному повітрі пропорційне сумі масових концентрацій компонентів краплі в насиченому шарі. Але ця сума, як видно з рис. 2f, змінюється. Однак, на першому етапі, де переважно випаровується більш леткий компонент, сума $Y_{1s}+Y_{2s}$ змінюється доволі слабо.

На другому етапі константа випаровування буде визначатися тільки менш летучим компонентом (1-бутанолом). Температура краплі при цьому близька до випаровування чистого 1-бутанолу.

Для прикладу візьмемо дані з рис.4. На другому етапі випаровування краплі розчину 50%/50% етанол/1-бутанол при температурі краплі в 292 ± 1 К маємо розрахункове значення K_{evap2} = (1.36 ± 0.12)·10^{-9} м^2/с, а експериментальне K_{evap2} = 1.40·10^{-9} м^2/с.

Для першого етапу для оцінки K_{evap1} можна взяти початковий склад краплі. Однак значення температури на цьому етапі змінюється. Якщо взяти мінімальну температуру випаровування для 288 ± 1 К маємо розрахункове значення K_{evap1} = (5.57 ± 0.38)·10^{-9} м^2/с, а експериментальне K_{evap1} = 4.38·10^{-9} м^2/с.

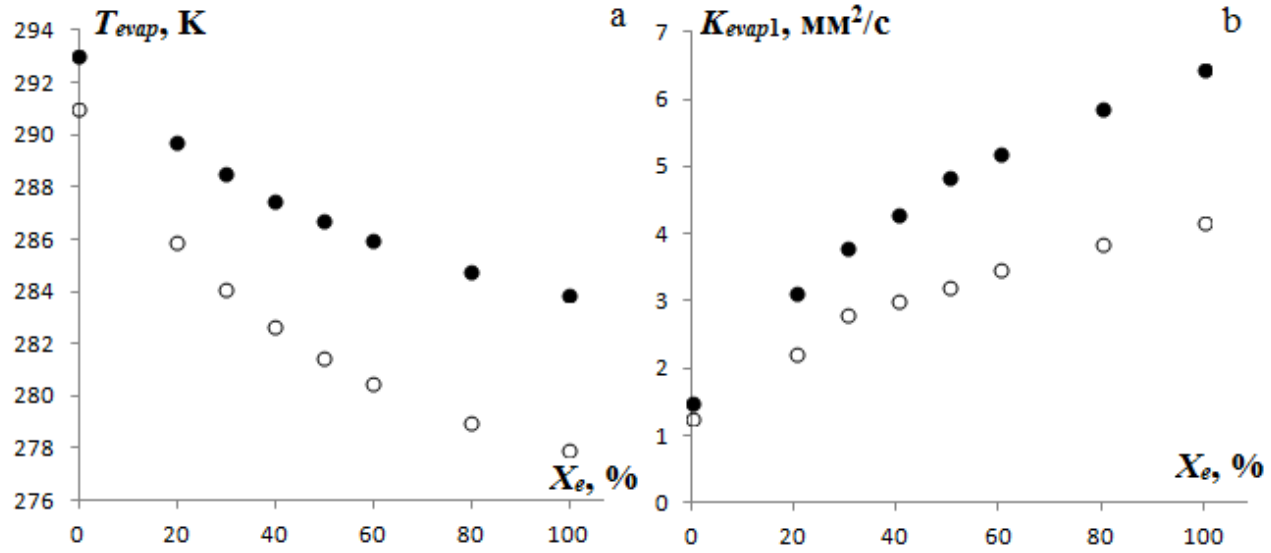


Рис. 5. Розрахункові значення мінімальної температури поверхні та відповідного значення константи випаровування краплі бінарного розчину етанол/1-бутанол в залежності від масової частки етанолу. ○ – без термопари, ● – з ХА термопарою з діаметрами спаїв 200 мкм.

Як видно з рис. 4, вплив термопари впливає на кінетику випаровування краплі. При цьому її вплив можна врахувати або визначивши температуру краплі, або швидкість випаровування.

Для оцінки мінімальної температури випаровування (рис. 2a) краплі бінарного розчину використаємо умову мінімуму температури, що фактично є умовою стаціонарності з (14):

$$c_g(T_g - T_s) = \left(L_1 X_1 Le_1 + L_2 X_2 Le_2\right)\frac{Sh}{Nu}\left(Y_{1s} + Y_{2s}\right) - NQ_m c_g \,/\,(\pi d \lambda_g Nu)$$

або $$T_g = T_s + \frac{L_1 X_1 Le_1 + L_2 X_2 Le_2}{c_g}\frac{Sh}{Nu}\frac{1}{\mu_{air} P_0}\frac{X_1 p_{1s} + (1-X_1)p_{2s}}{X_1/\mu_1 + (1-X_1)/\mu_2} - N\frac{Q_m}{\pi d \lambda_g Nu}. \quad (16)$$

Отримане рівняння (16) є трансцендентним відносно температури поверхні краплі. Однак, його можна розв’язати графічно (рис. 5) у вигляді залежності температури газового середовища від температури поверхні краплі при заданому параметрі (частка етанолу в розчині). Отримані значення для різних часток етанолу в розчині представлені на рис.5. При даній температурі розраховані і константи випаровування за формулами (15), значення яких узгоджуються з середніми значеннями на першому етапі випаровування (рис. 2b, 4b). При частці етанолу $X_e > 30\%$ в розчині $T_{evap} \sim X_e^{1/2}$ та $K_{evap1} \sim X_e^{1/2}$. Ця закономірність зберігається і в умовах знаходженні краплі на термопарі.

Для визначення рівноважної температури T_s краплі рідини однокомпонентного палива, що випаровується, можна прирівняти константи випаровування, які отримані в тепловій і дифузійній моделях випаровування [23]:

$$8a_g \frac{\rho_g}{\rho_L}\frac{Nu}{2}\frac{c_g}{L_i}\left(T_{g\infty} - T_s\right) = 8D_i \frac{Sh}{2}\frac{\rho_g}{\rho_L} Y_{is}. \quad (17)$$

В повітрі кімнатної температури при випаровуванні краплі рідиниї температура ненабагато менша за температуру газу. Тому в температурній залежності

тиску насиченого пару (5) виділимо окремо тиск при температурі газу p_g і розкладемо в ряд утворений множник, що можна робити поблизу температури газу:

$$p_{is} = p_g \exp\left(\frac{L_{T_g i}\mu_i}{RT_{g\infty}^2}\left(T_s - T_{g\infty}\right)\right) \approx p_g\left(1 + \frac{L_{T_g i}\mu_i}{RT_{g\infty}^2}\left(T_s - T_{g\infty}\right)\right).$$

Таким чином, концентрація насиченої пари на поверхні краплі визначається через концентрацію насичених парів при температурі газу Y_{ig} [22]:

$$Y_{is} \approx Y_{ig}\left(1 + \frac{L_{T_g i}\mu_i}{RT_g^2}\left(T_s - T_{g\infty}\right)\right). \qquad (18)$$

Підставляючи (18) в (17), отримуємо наближений вираз для рівноважної температури випаровування краплі:

$$T_s = T_{g\infty} - \frac{L_{T_g i} Y_{ig} Le_i^{1-s}}{c_{pg}} \frac{1}{1 + \frac{L_{T_g i}^2 \mu_i}{c_{pg} RT_{g\infty}^2} Y_{ig} Le_i^{1-s}}. \qquad (19)$$

Отже стаціонарна температура випарування не залежить від діаметру краплі,а визначається добутком теплоти пароутворення на летючість парів $L_{T_g} Y_{ig}$.

При отриманні формули (18), на відміну від [23], було враховано вплив відношення коефіцієнту дифузії парів до коефіцієнта температуропровідності газу (число $Le \neq 1$) та залежності чисел Нуссельта та Шервуда (для кулі $s = 0.33$):

$$Nu = A\left(Gr \cdot \mathrm{Pr}\right)^s, \quad Sh = A\left(Gr \cdot Sc\right)^s, \quad \mathrm{Pr}/\,Sc = Le.$$

В табл. 1 представлені значення температур крапель деяких однокомпонентних палив, розрахованих по формулі (17). Видно, що врахування числа Льюїса знижує розрахункове значення, та все ж залишається значна похибка.

Для оцінки впливу термоелектродів розглянемо теплову задачу. Тепло, що потрібне на випаровування, з врахуванням теплообміну через термопару визначається згідно

$$\dot{m}_i L_i = \frac{2\pi d \lambda_g L_{T_g i}}{c_g} \frac{Nu}{2} \ln\left(1 + \frac{c_g\left(T_{g\infty} - T_s\right)}{L_{T_g i}}\right) + NQ_m.$$

Дане рівняння можна привести до наступного вигляду

$$-\frac{\partial d^2}{\partial t} = k_\lambda\left(1 + \frac{a}{d}\right), \quad a = N\frac{4Q_m}{\pi\rho L k_\lambda} = N\frac{r_m}{Nu}\sqrt{\frac{\lambda_m}{\lambda_g}Nu_m},$$

де k_λ – константа випаровування. Величина a має розмірність діаметру. Розв'язок цього рівняння для часу випаровування до діаметру d_k має вигляд:

$$k_\lambda t = d_0^2 - d_k^2 - 2a\left(d_0 - d_k\right) + 2a^2 \ln\left(\frac{d_0 + a}{d_k + a}\right).$$

Вводячи поправку на підведення тепла через підвіс, отримаємо остаточний вираз для часу випаровування:

Таблиця 1. Значення різниці температур між повітрям $T_{g\infty}$ і краплею T_s при її випаровуванні (d_0 = 2 мм)

Паливо	*Le*	Експеримент на ХА термопарі	Розрахунок $T_{g\infty} - T_s$ при $T_{g\infty}$ = 295 K			
			по (19), *Le* = 1, без підвісу	по (19), *Le* ≠ 1, без підвісу	по (20), *Le* ≠ 1, одинарний підвіс *N*=1	по (20), *Le* ≠ 1, термопара, *N*=2
Етанол	0.578	12	14.3	13.4	11.8	10.1
Бутанол	0.418	2.2	5.5	3.7	2.4	1.8

$$d_0^2 - d_k^2 = t_{evap}\frac{k_\lambda}{f_d}, \qquad f_d = \left(1 - \frac{2a}{\left(d_0 + d_k\right)} + \frac{2a^2}{\left(d_0^2 - d_k^2\right)}\ln\left(\frac{d_0 + a}{d_k + a}\right)\right).$$

Таким чином, за рахунок тепловідводу через електроди термопари константа випаровування збільшується в f_d^{-1} раз ($f_d < 0$). Повторюючипорівняння констант випаровування, які отримані в тепловій і дифузійній моделях випаровування, можна отримати кореговану формулу (18):

$$T_s = T_{g\infty} - \frac{L_{T_g} Y_{ig} Le_i^{1-s}}{c_{pg}} \frac{f_d}{1 + \dfrac{L_{T_g}^2 \mu_i}{c_{pg} R T_{g\infty}^2} Y_{ig} Le_i^{1-s} f_d}. \qquad (20)$$

При розрахунку f_d приймалося, що величина $d_k = 0.9\ d_0$ (початковий етап випаровування). Як видно з таблиці розраховані значення температур добре узгоджуються с експериментальними.

Оцінка температури займання бінарних розчинів. Для одноатомних спиртів характерно невисокі значення температур спалаху і займання. В роботі [26] запропоновано спосіб оцінки температури займання рідини. Температура запалювання при виконанні умови само прискорення (велике значення добутку теплоти горіння на енергію активації) в першу чергу визначається встановленням стехіометричними концентраціями кисню і горючих газів в газовій фазі

$$Y_{fs} / Y_{O_2 s} = \mu_f / \nu\mu_{O_2}\Big|_{cmex}$$

поблизу поверхні краплі, які знаходяться з хімічних рівнянь горіння. Брутторівняння хімічної реакції одноатомних спиртів $C_n H_m O$ з кисне-азотною сумішшю, якщо прийняти, що продуктами реакції є диоксиду вуглецю, водень і азот, представимо у вигляді

$$C_n H_m O + \nu\left(O_2 + \frac{1 - X_{O_2}}{X_{O_2}} N_2\right) \to nCO_2 + mH_2O + \nu\frac{1 - X_{O_2}}{X_{O_2}} N_2,\ \nu = n + \frac{m}{4} - \frac{1}{2}.$$

Так для етанолу ν = 3, а для 1-бутанолу ν = 6.

Температуру займання індивідуальної рідини можна оцінити за формулою:

$$T_{fire} = T_{boil}\left(1+\frac{RT_{boil}}{L_m\mu_f}\ln\left(1+\frac{\nu}{x_{O_2}}\right)\right)^{-1}. \qquad (21)$$

Представимо(21)у безрозмірному вигляді

$$\frac{T_{fire}}{T_{boil}} = \frac{T_L/T_{boil}}{(T_L/T_{boil})+\ln\left(1+\frac{\nu}{x_{O_2}}\right)},\ T_L = \frac{L_m\mu_f}{R}.$$

Тут $x_{O_2} = 0.21$ – мольна частка кисню в середовищі (повітря).

Для оцінки температури займання бінарних розчинів спиртів **в нульовому варіанті** можна припустити, що важколетючий компонент (в нашому випадку 1-бутанол) практично не випаровується при наявності більш летючого компоненту (етанол). І тому його можна вважати інертним компонентом. Вважаємо, що виконується закон Рауля для парів легко летючої горючої рідини $P_{fs} = X_{vi}\cdot p_{is}$, де X_i– молярна частка цієї рідини в суміші, p_{is} – тиск насиченої пари над чистою легко летючою рідиною. Тоді в формулі (21) під логарифмом треба замінити $\left(1+\nu/x_{O_2}\right)$ на $X_{vi}\left(1+\nu/x_{O_2}\right)$.

Однак, при збільшенні вмісту більш важко летючого компоненту, його вже не можна вважати інертним компонентом. Він також приймає участь в займанні краплі. Тому для врахування наявності обох компонент приймемо, що два компоненти реагують згідно брутто-рівнянь

$$A_{f1}+\nu_1 A_{O_2}\to\ldots,\ A_{f2}+\nu_2 A_{O_2}\to\ldots.$$

Припустимо також, як і для індивідуальних рідин, що при температурі займання біля поверхні краплі повинно виконуватися стехіометричне відношення між парою та киснем для кожного компоненту

$$Y_{1s}/Y_{O_21} = \mu_1/\nu_1\mu_{O_2}\Big|_{стех} \text{ та } Y_{2s}/Y_{O_22} = \mu_2/\nu_2\mu_{O_2}\Big|_{стех}.$$

При цьому сума $Y_{O_21}+Y_{O_22} = Y_{O_2s}$ є масовою часткою кисню біля поверхні краплі. В результаті маємо:

$$Y_{1s}\frac{\nu_1\mu_{O_2}}{\mu_1}+Y_{2s}\frac{\nu_2\mu_{O_2}}{\mu_2} = Y_{O_2s}. \qquad (21)$$

Визначимо масовучастку кисню в суміші. Використовуємо рівняння Менделєєва-Клапейрона та Дальтону:

$$P_{f1} = \frac{\rho_1}{\mu_1}RT_g,\ P_{f2} = \frac{\rho_2}{\mu_2}RT_g,\ P_{O_2}V = \frac{\rho_{O_2}}{\mu_{O_2}}RT_g,$$

$$P = P_{f1}+P_{f2}+P_{O_2}+P_{N_2},\ P_{O_2}/P_{N_2} = x_{O_2}/\left(1-x_{O_2}\right).$$

Для повітря $P_{O_2}/P_{N_2} = x_{O_2}/\left(1-x_{O_2}\right) = 0.21/0.79$.

В результаті для масової частки кисню в суміші маємо:

$$Y_{O_2s} = \frac{\rho_{O_2}}{\rho_g} = \frac{P_{O_2}\mu_{O_2}}{P_0\overline{\mu}_{gs}} = \frac{x_{O_2}\mu_{O_2}P_{air}}{\overline{\mu}_{gs}P_0} = \frac{x_{O_2}\mu_{O_2}}{\overline{\mu}_{gs}}\left(1-\frac{P_{f1}+P_{f2}}{P_0}\right).$$

Таблиця 2. Залежність температури займання бінарного розчину етанолу та бутанолу від молярної частки етанолу

X_{v1}, %	100	90	80	70	60	50	25	0
T_{fire}, ºСпо (21)	18.3	20.2	22.4	24.9	27.9	31.5	46.0	–
T_{fire}, ºСпо (22)	18.3	19.6	20.9	22.4	24.1	25.8	31.1	38.1

Тоді, використавши (1), рівняння (21) перетворюється в

$$X_{\nu 1}\frac{\mu_1 p_{1s}}{\overline{\mu}_{gs}P_0}\frac{\nu_1\mu_{O_2}}{\mu_1}+X_{\nu 2}\frac{\mu_2 p_{2s}}{\overline{\mu}_{gs}P_0}\frac{\nu_2\mu_{O_2}}{\mu_2}=\frac{x_{O_2}\mu_{O_2}}{\overline{\mu}_{gs}}\left(1-\frac{X_{\nu 1}\cdot p_{1s}+X_{\nu 2}\cdot p_{2s}}{P_0}\right)$$

Роблячи неважкі перетворення, маємо

$$\left(\frac{\nu_1}{x_{O_2}}+1\right)X_{\nu 1}\frac{p_{1s}}{P_0}+\left(\frac{\nu_2}{x_{O_2}}+1\right)\left(1-X_{\nu 1}\right)\frac{p_{2s}}{P_0}=1.$$

Дане рівняння є трансцендентним відносно температури поверхні краплі

$$\left(\frac{\nu_1}{x_{O_2}}+1\right)X_{\nu 1}\exp\left(\frac{L_{m1}\mu_1}{RT_{boil1}}-\frac{L_{m1}\mu_1}{RT}\right)+\left(\frac{\nu_2}{x_{O_2}}+\right)\left(1-X_{\nu 1}\right)\exp\left(\frac{L_{m2}\mu_2}{RT_{boil2}}-\frac{L_{m2}\mu_2}{RT}\right)=1. \quad (22)$$

Представимо (22) у вигляді залежності мольної частки першого компоненту в бінарному розчині від температури запалення

$$X_{\nu 1}=\frac{1-\left(\frac{\nu_2}{x_{O_2}}+1\right)\exp\left(\frac{L_{m2}\mu_2}{RT_{boil2}}-\frac{L_{m2}\mu_2}{RT}\right)}{\left(\frac{\nu_1}{x_{O_2}}+1\right)\exp\left(\frac{L_{m1}\mu_1}{RT_{boil1}}-\frac{L_{m1}\mu_1}{RT}\right)-\left(\frac{\nu_2}{x_{O_2}}+1\right)\exp\left(\frac{L_{m2}\mu_2}{RT_{boil2}}-\frac{L_{m2}\mu_2}{RT}\right)}$$

Для чистих індивідуальних рідин $X_{\nu 1}$=1 та $X_{\nu 1}$=0 маємо рівняння,

$$\left(\frac{\nu_1}{x_{O_2}}+1\right)\exp\left(\frac{L_{m1}\mu_1}{RT_{boil1}}-\frac{L_{m1}\mu_1}{RT}\right)=1,\quad \left(\frac{\nu_2}{x_{O_2}}+1\right)\exp\left(\frac{L_{m2}\mu_2}{RT_{boil2}}-\frac{L_{m2}\mu_2}{RT}\right)=1,$$

з яких можна отримати формулу (21).

В табл. 2 представлені розрахунки температури займання T_{fire} бінарного розчину етанолу і н-бутанолу по формулі (21). Відмічається збільшення T_{fire} при зменшенні мольної частки етанолу. В той же час при переважному вмісті бутанолу в краплі розраховане значення T_{fire} суттєво зростає і не наближається до відповідного йому значенню температури займання.

Розрахунок по (22), як розв'язок трансцендентного рівняння, дозволяє оцінити T_{fire} в усьому інтервалі складу бінарного розчину. Видно, що при вмісті етанолу до 30 % похибка складає до 2.5 К або до 10%.

Висновок. Чисельне моделювання та експериментальні дослідження процесу випаровування краплі бінарного палива(етанол, н-бутанол) дозволило виявити деякі закономірності в поведінці основних характеристик цього процесу: зміна швидкості випаровування, поточної температури і складу краплі. По точці перегину на часовій залежності температури краплі весь етап випаровування

краплі бінарного палива можна розділити на дві стадії (нестаціонарну і квазістаціонарну): 1) на нестаціонарній стадії йде сумісне випаровування обох рідин з переважним внеском більш леткої речовини (етанол); 2) на квазістаціонарній стадії відбувається випаровування найменш леткої речовини.

Запропонована формула для аналітичного визначення температури краплі однокомпонентного палива з врахуванням температурної залежності теплоти пароутворення та числа Льюїса, який для багатьох летких речовин суттєво відрізняється від одиниці.

При випаровуванні в повітрі кімнатної температури краплі, що підвішена на термопарі, показано якісний вплив тепловтрат через підвіс на зміну в часі температури краплі. Разом з цим вдалося пояснити поведінку в часі діаметра краплі бінарного палива.

Запропоновано методику розрахунку температури займання бінарних розчинів. Вона основана на припущенні, що при температурі займання біля поверхні краплі повинно виконуватися стехіометричне відношення між парою та киснем для кожного компоненту.

Література:

1. *Chan Ho Jeong, Hyung Ju Lee, Chang Kyoung Choi and Seong Hyuk Lee.* Review of the binary mixture droplet evaporation studies // Journal of Mechanical Science and Technology. – 2021. – T. 35, Vol. 12. [DOI 10.1007/s12206-021-1101-3]
2. *Pin Chen,Malika Toubal, Julien Carlier, Souad Harmand,Bertrand Nongaillard, Maxence Bigerelle.*Binary sessile drops evaporation:IR and acoustic methods for alcohol concentration tracking at the interface and the surface // Langmuir. – 2016. [DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b02564]
3. *Tugba Ozturk and H. Yildirim Erbil.* Simple Model for Diffusion-Limited Drop Evaporation of Binary Liquids from Physical Properties of the Components: Ethanol-Water Example // Langmuir. – 2020. – Vol. 36. – P. 1357−1371. [https://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03590]
4. *Khellil Sefiane, Samuel David and Martin E. R. Shanahan*. Wetting and Evaporation of Binary Mixture Drops // J. Phys. Chem. B. – 2008. – Vol. 112. – P. 11317–11323. [DOI: 10.1021/jp8030418]
5. *Pradeep Gurrala, Pallavi Katre, Saravanan Balusamy, Sayak Banerjee, Kirti Chandra Sahu* Evaporation of ethanol-water sessile droplet of different compositions at an elevated substrate temperature // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2019. – P. 145. – P. 118770. [https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.118770]
6. *Amir A. Pahlavan , Lisong Yang , Colin D. Bain and Howard A.* Stone. Evaporation of Binary-Mixture Liquid Droplets: The Formation of Picoliter Pancake-like Shapes // Physical Review Letters. – 2021. – Vol. 127. – P. 024501 [DOI: 10.1103/PhysRevLett.127.024501]
7. *Strotos G., Malgarinos I., Nikolopoulos N.. Gavaises M.* Predicting the evaporation rate of stationary droplets with the VOF methodology for a wide range

of ambient temperature conditions // Int. J. Therm Sci. – 2016. – Vol. 109. – P. 253-262. [https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2016.06.022]
8. *Bulavin L.A., Verbinska G.M., Brytan A.V., Stepowyi Ya.O.* Model for Evaporation of Droplets of Ideal Alcohol Solutions in Diffusive and Transient Regimes // Ukrainian Journal of Physics. – 2022. – T. 67, Vol. 8. – P. 592. [https://doi.org/10.15407/ujpe67.8.592]
9. *Korobko O.V., Brytan A.M., Verbinska G.M., Gavryushenko D.A.* Effect of Ultraviolet Radiation on Evaporation of Suspended Alcohol Droplets // Ukrainian Journal of Physics. – 2019. – Vol. 60(4). – P. 318. [https://doi.org/10.15407/ujpe60.04.0318]
10. *Savenko V. S., Verbinska G.M., Bulavin L.A.* Computer Simulation of Evaporation Process of NaCl Aqueous Solution. // Ukrainian Journal of Physics. – 2019. – T. 61. – Vol. 9. – P. 812. [https://doi.org/10.15407/ujpe61.09.0812]
11. *Sazhin S.* Droplets and Sprays / Springer Verlag. London, 2014.[https://doi.org/10.1007/978-1-4471-6386-2]
12. *Shen L.Z., Yan W.S., Biand Y.H., Lei J.L.* Performance comparison of ethanol/diesel blends mixed in different methods of diesel engine // Journal of Combustion Science and Technology. – 2007. – Vol. 13(5). – P. 389.
13. *Wallner T.A., Miers S.A., McConnell S.* A Comparison of Ethanol and Butanol as Oxygenates Using a Direct-Injection, Spark-Ignition Engine // Journal of Engineering for Gas Turbines and Power. – 2007. – Vol. 131(3). – P. 129. DOI:10.1115/1.3043810
14. *Jingnan Lu., Brigham Ch.J., Gai C.S. and Sinskey A.J.* Studies on the production of branched-chain alcohols in engineered Ralstonia eutropha // Journal of Applied Microbiology and Biotechnology. – 2012. – Vol. 96(1). – P. 283. DOI: 10.1007/s00253-012-4320-9
15. *Терехов В.И., Шишкин Н.Е.* Температура поверхности испаряющихся капель бинарных растворов // Ползуновский вестник. – 2010. – Vol. 1. – P. 55. http://elib.altstu.ru/journals/Files/pv2010_01/pdf/055terehov.pdf
16. *Borodulin V.Y., Letushko V.N., Nizovtsev M.I., Ssterlyagov A.N.* The Experimental Study of Evaporation of Water–Alcohol Solution Droplets // Colloid Journal. – 2019. – Vol. 81(3). – P. 219. https://doi.org/10.1134/S1061933X19030049
17. *Makarov M.S., Makarova S.N.* Heat and mass transfer at adiabatic evaporation of binary zeotropic solutions // Thermophysics and Aeromechanics. – 2016. – Vol. 23, iss. 1. – P. 23-32. https://doi.org/10.1134/S0869864316010030
18. *Вербінська Г.М., Британ А.В., Карбовский В.Л., Клещонок Т.В.* Випаровування спиртів та бінарних спиртових розчинів в дифузійному режимі // Фізика аеродисперсних систем. – 2019. – № 56. – P. 71. DOI: https://doi.org/10.18524/0367-1631.2019.56.170801
19. *Олифиренко Ю.А., Копейка А.К., Калинчак В.В.., Дараков Д.С., Головко В.В.* Моделювання випаровування крапель бінарної суміші нижчих спиртів // Фізика аеродисперсних систем. – 2016. – Vol. 53. – С. 96. DOI: https://doi.org/10.18524/0367-1631.2016.53.159375

20. *Kopiyka O.K., Kalinchak V.V., Chernenko A.S.* Evaporation of droplets of binary mixtures of lower monohydric alcohols in heated air // Ukr. J. Phys. – 2023. – T. 68, № 10. – P. 660. https://doi.org/10.15407/ujpe68.10.660.
21. *Watson K.M.* Thermodynamics of the Liquid State // Ind. Eng. Chem, 1943. – Vol. 35(4). – P. 398. https://doi.org/10.1021/ie50400a004
22. *Yaws C. L.* Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons. Norwich, NY: William Andrew; 2008 https://www.sciencedirect.com/book/9780815515968/thermophysical-properties-of-chemicals-and-hydrocarbons
23. *Черненко О.С., Калінчак В.В., Дараков Д.С., Копійка О.К.* Вплив підвісу на кінетику випаровування краплі рідкого палива // Фізика аеродисперсних систем. – 2015. – Vol. 52. – С. 47. DOI: https://doi.org/10.18524/0367-1631.2015.52.159698
24. *David R.* Lide CRC Handbook of Chemistry and Physics. / *85*th Edition, Volume ***85.*** – CRC Press, Jun 29, 2004.
25. *Фукс Н.А.* Испарение и рост капель в газообразной среде / Изд-во Академии наук СССР, Москва, 1958.
26. *Калінчак В.В., Черненко О.С., Копійка О.К.* Удосконалення аналітичної оцінки температур займання рідин // Пожежна безпека (FireSafety). – 2023. – №4. – 43-49. DOI: 10.32447/20786662.42.2023.05

Kopiyka O.K., Kalinchak V.V., Chernenko A.S., Ivanov M.O.

Theoretical and experimental study of heat and mass transfer, evaporation and ignition drops of monoatomic ethanol/butanol binary mixture in cold air

SUMMARY

The study evaporation process results of lower alcohols' single drops (ethanol, butanol and their binary mixtures) with an initial droplet size of 1.5-2.5 mm in air at room temperature and atmospheric pressure are presented. To describe the heat and mass transfer of the fuel mixture's drops with different initial composition, prognostic evaluation of dynamics' changes fuels drops size, composition and temperature during their evaporation are proposed. Taking into account the temperature dependence of the heat of vaporization, an analytical dependence for evaluating the drop surface temperature of one-component evaporating fuels is proposed. Comparative analysis of the calculated model's data allowed to suggest a possible evaporation mechanism of multi-component fuel mixtures droplets and to explain some peculiarities in the behavior of the main characteristics this process. It is shown that the thermocouple wires qualitatively affects the behavior with time of temperature and droplet size. Formula for the drop's temperature during evaporation into account the influence of thermocouple are presented.

Key words*: heat and mass transfer, evaporation, alcohols, solution, drop, thermocouple.*

Фізика аеродисперсних систем. – 2023. – № 61. – С.89-92

ФІЗИКА ГОРІННЯ

УДК 662.61

Горліченко М.Г.[1], Шевчук В.Г.[1], Німич А.В.[1], Поліщук Д.Д.[2]

[1]Військова академія (м. Одеса), вул. Фонтанська дорога 10, Одеса, Україна, 65026,

[2]Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова, вул. Дворянська 2, Одеса, Україна, 65082.

E-mail: polishchukdd@ukr.net

Низькотемпературне хлорування бору

В роботі приводяться результати експериментального дослідження хлорування бору при низьких (до 500^{0}С) температурах і безпосередньої фіксації зміни маси взірців кристалічного бору за допомогою спеціальних ваг. Аналіз результатів дослідження підтверджує тезу про відсутність (незначний вплив) захисного бар'єру на швидкість перетворення. За отриманими даними, для умов можливого спалахування, розраховані наближені кінематичні сталі реакції бору з хлором у період передполум'янного розігріву.

***Ключові слова**:частинки, бор, хлорування, енергія активації.*

Вступ. Починаючи з 60-х років минулого сторіччя фахівцямиактивно досліджувалась та аналізувалась можливість використання порошкоподібних металевих горючих, перш за все, алюмінію та бору, у якості високоенергетичних доданків до твердих ракетнихгорючих різного призначення. Це не проста проблема, оскільки обмежені габарити ракетних двигунів, здебільшого не дозволяють повною мірою реалізувати енергетичний потенціал металевого горючого внаслідок значного часу перетворення пального. Останнє пов'язано із високими значеннями температури спалахування частинок алюмінію та бору і характерного часу затримки їх спалахування та горіння. В свою чергу, це зумовлено захисними властивостями оксидного покриття, яке захищає метал від активного перетворення. Тому пошук шляхів усунення або послаблення захисних властивостей оксидної плівки є принципово важливим завданням для реалізації енергетичних можливостей металевого горючого.

Шляхи вирішення означеної вище проблеми можно розділити [1] на два типи. Перший – це використання алюмінію та бору у вигляді хімічних сполук, з легкозаймистим горючим (наприклад, полібориди магнію, бориди алюмінію розкислення оксиду або покриття поверхні металу захисним шаром полімеру чи оксиду іншого металу, що легко відділяється від поверхні, руйнується, стає пористим або перетворюється на інші речовини, які заважають взаємопроникненню горючого та окислювача).

Другий – це є зміна хімічного складу середовища за рахунок доданків до основного окислювача (кисню повітря), які також можуть суттєво впливати на властивості захисних бар'єрів, наприклад, не сприяють утворенню конденсованих продуктів. Серед останніх великий інтерес викликає хлор, оскільки він

DOI: 10.18524/0367-1631.2023.61.291124

входить до вмісту перхлоратів - складових паливних композицій, як окислювачів [2].

В роботі приводяться результати експериментальних досліджень процесів окислення (хлорування) кристалічного бору у хлорі.

Низькотемпературне хлорування бору.Процес низькотемпературного хлорування бору досліджувався за допомогою гравіметричного приладу, використання якого дозволяло безпосередньо визначати зміну маси реагуючого взірця в умовах контрольованих параметрів газового середовища[2]. Схематичне зображення приладу приведено на рис.1. Циліндричні взірці кристалічного бору ($\boldsymbol{d}$ = $3\cdot10^{-3}$м, $\boldsymbol{h}$ = $3\cdot10^{-3}$ м) врівноважувались в однакових умовах на електронних вагах ЕМ–5-3М (заявлена точність реєстрації маси 10^{-5}г) циліндричним взірцем інертного кварцу. І реагуючий і інертний взірці підвішувались за допомогою однакових кварцових стержнів ($\boldsymbol{d}$ = $3\cdot10^{-4}$ м) для виключення впливу підвісу на процес реагування. Взірці симетрично розташовувались у каналах ($\boldsymbol{d}$ = $2\cdot10^{-2}$ м трубчастих циліндричних електронагрівальних печей. Таким чином забезпечувалась ідентичність умов в потоці газу і мінімізація інертного впливу середовища. Температура газу у точках розташування взірців вимірювалась платино -платинородієвими термопарами із діаметром спаю ~$\boldsymbol{d}$ = $5\cdot10^{-4}$ м, які не взаємодіяли із середовищем. Температура робочої зони задавалась та підтримувалась за допомогою відповідної електронної схеми з точністю до 2К. Розігрів взірців до заданої температури протікав інертно у атмосфері азоту. Подача хлору здійснювалась з балону через демпферну посудину із осушувачем (хлористий кальцій). Масова витрата газу (потік) підтримувалась для всіх дослідів однаковою на рівні$2\cdot10^{-4}$ кг/с з точністю до 5%. Розбіжностей в умовах при зміні складу атмосфери не спостерігалось. Початкова маса взірця, який досліджувався, визначалась із відносною похибкою до 1%. Незначна зміна температури взірця під час дослідження практично не впливала на зміну конвективних потоків і не спотворювала значення показів ваг.

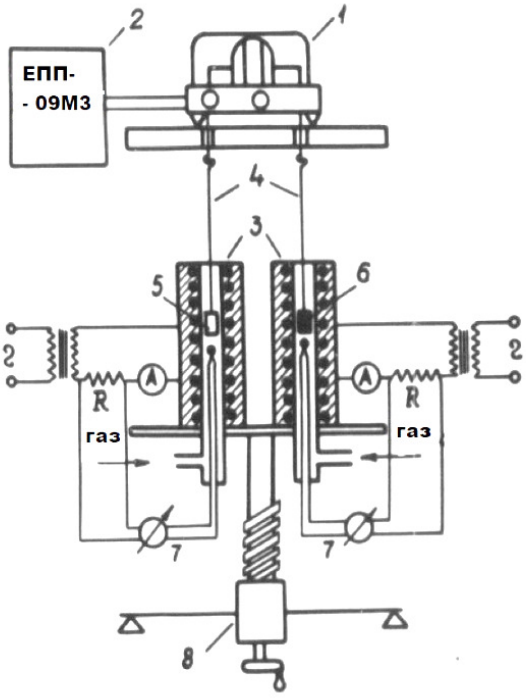


Рис.1. Схема експериментального стенду: 1 – електронні ваги, 2 -реєструючий прилад, 3 – електронагрівачи, 4 – кварцовий підвіс, 5 – взірець, який досліджується, 6 – кварцовий взірець (противага), 7 – термопара і терморегулятор, 8 – пристрій для підйому.

На рис.2 наведені експериментальні залежності маси взірця бору у хлорі. Як видно, зменшення маси з часом носить лінійний характер, що свідчить про

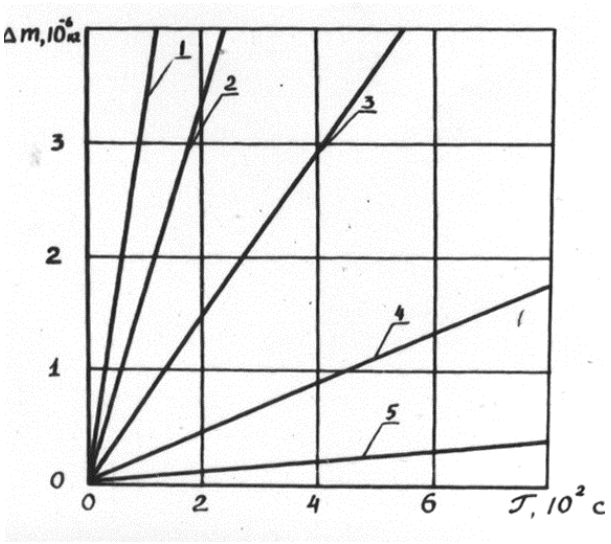


Рис. 2. Криві неперервного запису зміни маси взірця бору в хлорі:
1 – Т = 870К; 2 – Т = 820К; 3 - Т = 770К; 4 – Т = 710 К; 5 – Т = 570К

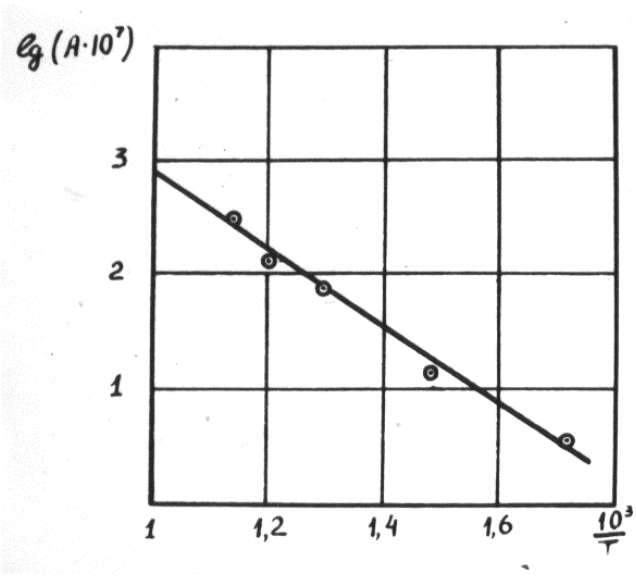


Рис. 3. Залежність логарифму швидкості реакції від зворотної температури.

відсутність будь-якої захисної плівки (бар'єру) на поверхні бору, тобто продукт реакції бора з хлором газоподібний. Розрахунок термодинамічних констант рівноваги усіх можливих реакцій бора з хлором показав, що в широкому інтервалі температур (до 2000К) найбільш вірогідним продуктом є газоподібний трихлорид бору – BCl_3, що відповідає даним, які наведені у [3,4].

Таким чином, у дослідженому інтервалі температури процес реагування бору відповідає наступному рівнянню:

$$2B + 3Cl_2 = 2BCl_3 + 817{,}2\ кДж$$

При температурі середовища нижче 770К швидкість реакції відносно мала, а вище – помітно зростає. Рвучке зростання реакції з температурою свідчить про кінетичний режим низькотемпературного хлорування бору. Отже, швидкість реакції (у припущенні першого порядку):

$$W_p = kC, \qquad (1)$$

де W_p– кількість хлору, що прореагував на одиниці поверхні в одиницю часу, C – концентрація Cl_2 в об'ємі.Тоді для усього зразку:

$$\frac{dm}{dt} = -LSW_p \qquad (2)$$

де L – масовий стехіометричний коефіцієнт.

Обробка результатів експерименту в координатах $\lg\left(\frac{dm}{dt}\right)$ і $\frac{1}{T}$, яка приведена на рис.3, дозволяє, в припущенні рівності температур на поверхні та у середовищі, визначити деякі ефективні значення для умовної реакції першого порядку - енергію активації E = (60 ± 4) кДж/моль і передекспоненційний множник k = 35 м/сек.

Висновки. Отримані таким чином результати можна, у першому наближенні, використовувати для подальших досліджень процесу спалахування бору у хлорі.

Література:

1. *Ягодников Д.А.* Горение порошкообразных порошков металлов в газодисперсных средах / Изд-во МГТУ им. Баумана, 2018. – 444с.
2. *Садлий Т.П., Григоренко И.Н.* Горение металлов в продуктах разложения перхлората аммония / в сб. Горение конденсированных систем. Черноголовка. ОИХФ АН СССР. – 1977. –С. 93-96.
3. *Шевчук В.Г., Полищук Д.И., Золотко А.Н., Вовчук Я.И., Осипов В.Б.* Экспериментальное определение коэффициента диффузии кислорода в жидкой окиси бора // ФАС. – 1974.– №.10.–С. 69-71
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник.Т.2 / под ред. Глушко В.П.. – изд АН СССР, 1962. – 916 с.
5. *Самсонов Г.В. и др.* Бор, его соединения и сплавы. – Киев: Изд. АН УССР, 1960. - 589 с.

Gorlichenko M.G., Shevchuk V.G., Nimych A.V., Polishchuk D.D.

Low-temperature chlorination of boron

The paper presents the results of an experimental study of boron chlorination at low (up to 500^{o}C) temperatures and direct recording of changes in the mass of crystalline boron samples using special weights. The analysis of the research results confirms the thesis about the absence (insignificant effect) of a protective barrier on the conversion rate. According to the obtained data, for conditions of possible ignition, approximate kinematic constants of the reaction of boron with chlorine during the period of pre-flame heating were calculated.

Key words: *particles, boron, chlorination, activation energy.*

Фізика аеродисперсних систем. – 2023. – № 61. – С.93-101

УДК 662.61

Калінчак В.В., Черненко О.С., Копійка О.К.
Одеський національний університет ім.. І.І. Мечникова, Україна
E-mail: teplophys@onu.edu.ua

Критичні умови займання частинок бора в хлорі

В даній роботі приводиться аналіз критичних умов займання і погасання частинок бору діаметром до 200 мкм в азотно-хлорній газовій суміші. Аналітичний опис проводиться в безрозмірній формі без використання розкладу Франк-Каменецкого. Це дозволяє більш правильно описувати критичні умови погасання частинок. Для аналізу критичних умов використовується аналітичний підхід, що полягає в представленні шуканих залежностей у вигляді параметричних функцій. Показано, що в залежності від параметрів газового середовища (температура та частка хлору) наявні гістерезисні області, області займання та погасання та області безкризового режиму хлорування частинок бору.

Проводиться порівняння отриманих залежностей з експериментальними результатами. Їх задовільне узгодження дозволяє підтвердити кінетичні параметри реакції хлорування частинок бору, а саме енергія активації E = 60 кДж/моль і передекспоненційний множник k_0 = 4 м/с.

***Ключові слова**: частинки бору, хлорування, займання, погасання, виродження.*

Вступ. Металеве паливо є привабливим для твердопаливних/гібридних ракетних двигунів і застосувань для перетворення енергії через їхню високу густину енергії. Порошок бору завдяки його високій питомій (58.30 МДж/кг) та об'ємній теплоті згоряння (136.44 кДж/см^3) є одним із найперспективніших паливних кандидатів для багатого палива твердого палива. Однак, з точки зору застосування, аморфний бор має недоліки, пов’язані з високими температурами займання та неповним згорянням, що призводить до низької швидкості вивільнення енергії та ефективності. Таким чином, зростає інтерес до використання композиційних енергетичних матеріалів на основі бору [1-3].

Бор є недорогим, наявний у великій кількості та стабільний. Бор дуже безпечний, тому що його важко запалити. Однак оксидна оболонка та її домішки роблять бор ненадійним при займанні.

Одним із способів покращення горіння бору є використання суміші аморфного і кристалічного бору [4]. Авторами виявлено, що час затримки займання значно зменшується зі збільшенням частки аморфного бору.

Автори [5]показують, що частинки бору не можна легко запалити, оскільки тверде ядро з бору має оксидну оболонку, яка діє як захисне покриття, затримуючи або запобігаючи займанню та горінню. Вони показали, що різні порошки бору мають різний склад через різні домішки, такі як магній і алюміній та їх оксиди, які можуть або перешкоджати, або підвищувати ефективність горіння. Так домішки оксидів алюмінію та магнію зменшують випаровування оксиду бору і, таким чином, знижують активність займання бору. Навпаки, фторид магнію мав протилежний ефект. Він сприяє утворенню газоподібного фто-

DOI: 10.18524/0367-1631.2023.61.291126

риду бору при 1000 °С. Це сприяє випаровуванню та активації борного ядра приблизно при 1300 °С, що допомагає зменшити час затримки займання.

Фтор може атакувати та видаляти оксидне покриття. Це дозволило скоротити час займання і збільшити швидкість горіння [6-8].

Експериментальні дослідження займання дисперсного бору в фторі і алюмінію в хлорі свідчать про суттєве зниження температури займання цих елементів в порівнянні з відповідними температурами в кисневмісних середовищах. Такий результат можна пояснити високою хімічною активністю галогенів як окислювачів, а також тим, що в процесі реагування бора і алюмінію с галогенами утворюються газоподібні продукти реакції BF, BF_2, BF_3 і $AlCl_3$, для яких дифузійний опір значно менший, ніж для конденсованих продуктів реакцій окислення.

Реакція бору та хлору дає газоподібний продукт – трихлорид бору[9]. Це не перешкоджає накопичення конденсованих продуктів на поверхні частинок. Враховуючи цей факт і порівняно низьке значення енергії активації реакції хлору і бору, слід очікувати значного зниження вмісту кисневмісних середовищ. Температури займання одиничних частинок бору залежно від їх початкового розміру знаходяться в межах 700-1300 К. Проте, при випробуванні запалювання бору в хлорно-азотних сумішах спостерігався безкризовий режим реакції, при якому температура частинок при газифікації лише на 200-300 К вище, ніж у середовищ.

Трихлорид бору – це універсальна хімічна речовина, яку можна використовувати в багатьох галузях промисловості [10-11]. Він має різні застосування, наприклад, як вихідний матеріал для виробництва елементарного бору та відіграє важливу роль у процесах рафінування алюмінієвих, цинкових і мідних сплавів для видалення оксидів і нітридів із розплавленого металу.

Використання хлору в якості можливого інтенсифікатора займання бора потребує детального аналізу процесів реагування бора з хлором. Знання критичних умов займання поодиноких частинок бору і хлорі, спільно з експериментально визначеними кінетичними константами реакції бора з хлором, дозволяє оцінити рівень температур займання більш реального в практичному застосуванні порошку – завису частинок бору.

Метою даної роботи є встановлення критичних умов займання і погасання частинок бору в хлор-азотних газових сумішах.

Експериментальна установка. Залежності температури займання поодиноких частинок бору від їх початкового діаметру і об’ємної частки хлору визначали за допомогою експериментальної установки (рис.1а). Вона представляла собою тонку кварцову трубку 1 з внутрішнім діаметром 3 мм, довжиною 10 см і товщиною стінок 0.3 мм, яка нагрівалася ніхромовою спіраллю. Сферична частинка бора, розмір якої попередньо фіксувався під мікроскопом, поміщувалася всередині мікропечі безпосередньо під спаєм платино-родієвої термопари 2 з діаметром спаю 100 мкм. Відстань між спаєм термопари і частинкою зазвичай складало декілька діаметрів частинки. Процес займання спостерігався візу-

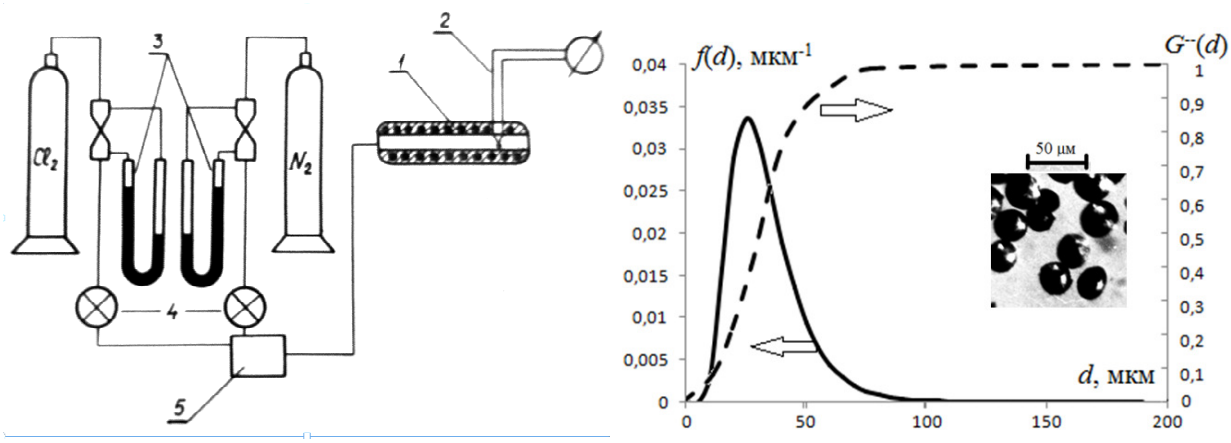


Рис 1. Схема експериментальної установки:
а) для визначення температури займання: 1 – мікропіч, 2 – термопара, 3 – манометри, 4– голчасті клапани, 5 – змішувач.
б) інтегральний та диференціальний розподіл частинок бору та мікрофотографія проби порошку бору.

ально через оптичну систему (збільшення 60х). Установка дозволяла проводити досліди в діапазоні температур до 1400 К з частинками бора не менше 10 мкм.

Витрати газів, що поступають в реакційний об'єм мікропечі з балонів через змішувач 5, регулювався голчатими кранами 4 і вимірювалися по калібрувальним діафрагмам U-подібними манометрами з відносною похибкою в 5%. Масова витрата суміші газів підтримувалася у всіх дослідах сталою і рівною 10 мг/с (швидкість потоку в печі не перевищувала 15 см/с). Коефіцієнт Нуссельта Nu в даних умовах мало відрізнявся від 2.

Якщо при заданій температурі середовища займання частинки не спостерігалося, подача хлору в реакційний об'єм зупинявся. Температура всередині мікропечі підвищувалася на 5-10 °С і дослід повторювався. При наявності займання частинки фіксувалася температура середовища. При ній повторювалися досліди для 15-20 частинок одного і того ж розміру для визначення середнього значення температури займання з надійністю 0.95.

Дослідна установка і застосовані методики проведення експериментів дозволяли проводити вимірювання температур до 1400К з частинками бору не менше ніж 10 мкм. В дослідах використовувалися частинки сфероподібного кристалічного бору з попередньою плазмовою обробкою.

На рис. 1b представлено диференціальний та інтегральний розподіли наявних частинок бора по розмірам, а також характерна мікрофотографія проби.

Критичні умови займання і погасання поодиноких частинок. В процесі реагування бору з хлором на поверхні частинки при температурах до 2000 К утворюється газоподібний три хлорид бора BCl_3. Тому для теоретичного опису процесу займання одинокої частинки бору в хлорі можна застосувати підхід квазістаціонарної теорії гетерогенного займання [12].

В загальному випадку в наближенні квазістаціонарної концентрації та рівнодоступної поверхні умова стаціонарності температури при гетерогенній реакції має вигляд:

$$Q_{Cl}\rho_m Y_{Cl}\frac{k\beta}{k+\beta}=\alpha\left(T-T_\infty\right),\qquad k=k_0\exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \tag{1}$$

Тут Q_{Cl} – тепловий ефект реакції хлорування на одиницю маси , ρ_m – густина газової суміші, Y_{Cl} – масова частка хлору в газовій суміші, k – константа швидкості гетерогенної реакції, $\beta = D\cdot Sh/d$ – коефіцієнт масопереносу хлору в суміші, $\alpha=\lambda_m\cdot Nu/d$ – коефіцієнт теплопровідності газової суміші, E – енергія активації реакції, T_∞ – температура газової суміші в К.

Також необхідно знати залежності коефіцієнтів переносу, густини суміші від температури газової суміші і концентрації хлору. Так густина та теплопровідність газової суміші приймалися, як

$$\rho_m=\rho_{Cl}X_{Cl}+\rho_{N_2}\left(1-X_{Cl}\right)=\rho_{Cl}\xi_\rho,$$
$$1/\lambda_m=1/\lambda_{Cl}\cdot X_{Cl}+1/\lambda_{N_2}\left(1-X_{Cl}\right)=\xi_\lambda/\lambda_{Cl},$$
$$\xi_\rho=1-\left(1-\rho_{N_2}/\rho_{Cl}\right)\left(1-X_{Cl}\right),\ \ \xi_\lambda=1-\left(1-\lambda_{Cl}/\lambda_{N_2}\right)\left(1-X_{Cl}\right).$$

Тут X_{Cl} – об’ємна концентрація хлору в суміші. Причому $X_{Cl}\rho_{Cl}=Y_{Cl}\rho_m$.

Аналіз критичних умов зручно провести в безрозмірній формі []. Введемо наступні безрозмірні величини: $\theta=\frac{T}{T_E},\theta_\infty=\frac{T_\infty}{T_E}$ – безрозмірні температури, $\theta_q=\frac{Q_{Cl}D\rho_m R}{\lambda_m E}=\frac{Q_{Cl}Le}{c_{pg}T_E}\xi_\rho\xi_\lambda$ – теплотворність реакції, $\delta=\frac{k_0}{D\cdot Sh}d$ – безрозмірний діаметр, $T_E = E/R$– активаційна температура, $Le=\frac{Dc_{Cl}\rho_{Cl}}{\lambda_{Cl}}$ – число Льюїса для хлору, яке практично не залежить від температури.

Тоді рівність (1) прийме вид:

$$\frac{1}{\frac{1}{\delta}\exp\left(\frac{1}{\theta}\right)+1}=\frac{\theta-\theta_\infty}{\theta_q Y_{Cl}}\quad\text{або}\quad\delta=\exp\left(\frac{1}{\theta}\right)\cdot\frac{\theta-\theta_\infty}{\theta_q Y_{Cl}-\left(\theta-\theta_\infty\right)}. \tag{2}$$

На рис. 2 представлені залежності безрозмірного діаметру від стаціонарної температури. Видно, що на цих залежностях спостерігаються екстремуми. Максимум відповідає критичній умові займання (точки **i**), мінімуми – погасання (точки e) [12]. При заданій температурі газової суміші чи концентрації хлору діаметр погасання менший за критичний діаметр займання.

Критичні умови займання (індекс *i*) і погасання (індекс *e*) для гетерогенної екзотермічної реакції І-го порядку визначаються як умови втрати стійкості стаціонарних розв’язків системи і відповідають умові $\partial\delta/\partial\theta\big|_{i,e}=0$:

$$1-\frac{\theta^2}{\theta-\theta_\infty}=\frac{\theta-\theta_\infty}{\theta_q Y_{Cl}}\quad\text{та}\quad\delta_{i,e}=\exp\left(\frac{1}{\theta}\right)\cdot\left(\frac{\theta-\theta_\infty}{\theta^2}-1\right). \tag{3}$$

Система (2) – (3) відповідає умові дотику кривих тепловиділення і тепловідводу на діаграмі Семенова. Розв’язок рівняння (3) можна представити у вигляді:

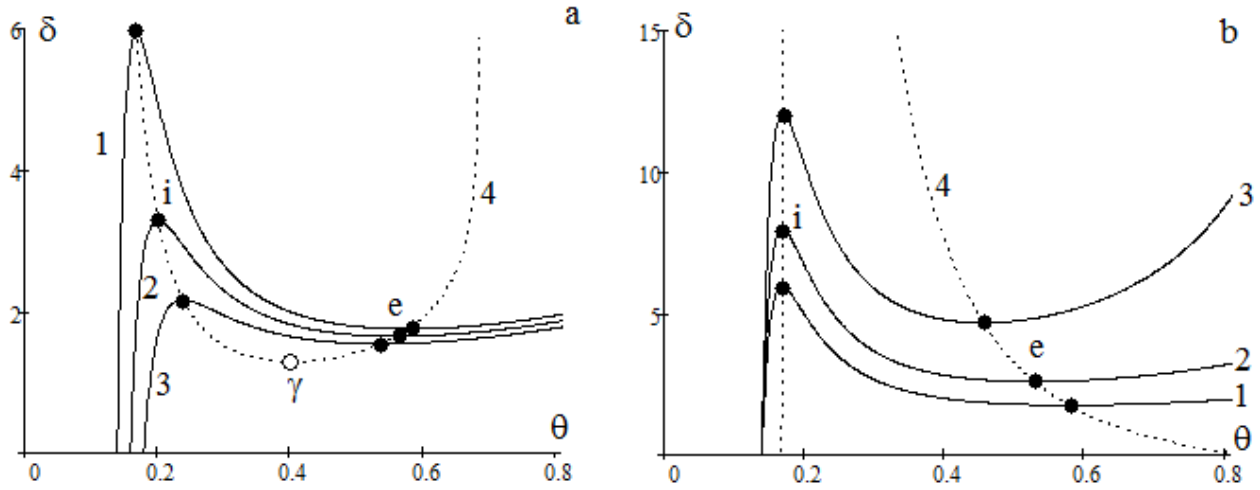


Рис. 2. Залежність безрозмірного діаметру частинки бору від стаціонарної температури:
а) при різних температурах хлору (Y_{Cl} = 1): $\theta_{\infty 1}$ = 0.14, $\theta_{\infty 2}$ = 0.16, $\theta_{\infty 3}$ =0.18.
б) при різних концентраціях бору в суміші (θ_∞ = 0.14): $Y_{Cl.1}$ = 1, $Y_{Cl.2}$ = 0.75, $Y_{Cl.3}$ = 0.5.
Криві 4 – критичні залежності.

$$\theta_{i,e} = \frac{1}{\theta_q Y_{Cl} + 1} \cdot \left[\theta_\infty + \frac{1}{2}\theta_q Y_{Cl} \left(1 \mp \sqrt{1 - 4\theta_\infty - 4\frac{\theta_\infty^2}{\theta_q Y_{Cl}}} \right) \right]. \qquad (4)$$

Знак «–» відповідає умові займання, «+» – погасання.

На рис. 3а представлена залежність $\theta_{i,e} = f(\theta_\infty, \delta)$ для трьох різних значень параметра θ_∞, що побудована по формулі (4). Видно, що температура погасання різко зростає при зменшенні параметра δ (пропорційний діаметру частинки). Це означає, що зрив процесу горіння більш дрібних частинок відбувається при більш високих температурах.

Дійсно, тепловий режим гетерогенної екзотермічної реакції визначається відношенням між константою швидкості хімічної реакції k і коефіцієнтом масопередачі β. Якщо швидкість дифузії реагуючого газу суттєво менша можливої швидкості хімічної реакції за даних умов ($\beta << k$), то такий режим називається дифузійним. Протилежний режим ($\beta >> k$) називається кінетичним.

Оскільки $\beta \sim d^{-1}$, то зі зменшенням розміру частинок, зростає швидкість дифузії окисника до поверхні частинки, сумарний процес зміщується і кінетичну область і обмеження швидкості хімічної реакції буде відбуватися при більш високих температурах частинок. Відповідно, температури погасання дрібних частинок будуть більші, ніж у крупніших. Фізично процес погасання зв'язаний з тим, що із-за зменшення швидкості підводу окисника по поверхні частинки, при зменшенні розміру останньої, частина окисника не приймає участі в реакції, а тільки охолоджує реагуючу поверхню і в результаті відбувається зрив горіння.

Навпаки, збільшення розміру частинок (зростання параметру δ) викликає наближення процесу горіння до дифузійної області, і в випадку низькотемпературних процесів до їх займання.

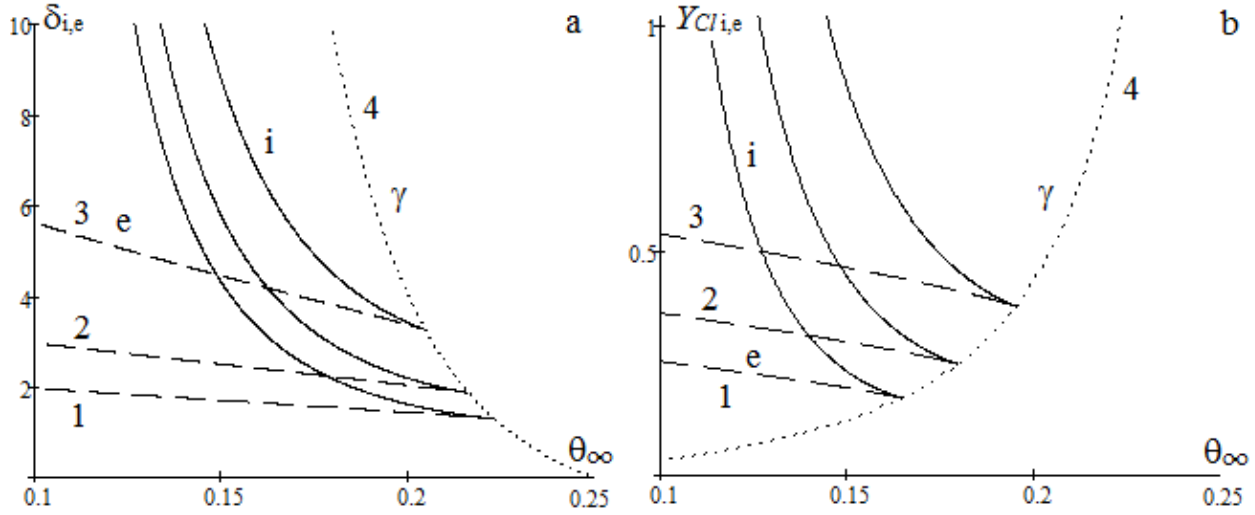


Рис. 3. Залежності:
а) безрозмірного критичного розміру частинки бору $\delta_{i,e}$ від безрозмірної температури хлор-азотної суміші θ_∞ при різних концентраціях хлору Y_{Cl}: 1) 1; 2) 0.75, 3) 0.5.
б) критичної концентрації хлору $Y_{Cli,e}$ від безрозмірної температури суміші θ_∞ для різних частинок з діаметром δ: 1) 20, 2) 10, 3) 5.
Криві 4 – криві виродження критичних умов.

Взаємозв'язок критичних значень дозволяє визначити межі теплових режимів реагування бору з хлором. Така інформація має велике практичне значення, оскільки ефективність застосування домішок металів до ракетних палив суттєво залежить від не тільки від потенціальних енергетичних можливостей, але і від умов, які реалізуються в камерах згорання.

На рис. 3b представлені залежності $\delta_{i,e} = f(\theta_\infty, Y_{Cl})$, що побудовані по параметричним залежностям (3) та (4). Як видно, величини $\delta_{i,e}$ доволі різко падає зі збільшенням як температури θ_∞, так і концентрації хлору Y_{Cl}. Тобто збільшення значень θ_∞ і Y_{Cl} приводить до займання, а зниження до погасання.

Оскільки ефективна енергія активації утворення кінцевого продукту реакції BCl_3 порівняно низька, а, як наслідок, слабка температурна залежність швидкості тепловиділення то при певних зовнішніх умовах (початкова температура середовища, розмір частинок і концентрація хлору) може реалізуватися і безкризисний режим реагування бору з хлором.

Для знаходження області безкризисного процесу реагування визначимо умову спів падіння критичних умов займання і погасання, що відповідає умові дотику кривої тепловідводу і тепловиділення в точці перегину останньої. Цю умову можна отримати або з умови точки перегину $\partial\delta_{i,e} / \partial\theta = 0$ [12], або з рівності підкореневого виразу нулю в (4):

$$\theta_q\big|_\gamma = \frac{4\theta_\infty^2}{1-4\theta_\infty} \quad \text{та} \quad \theta_\gamma = \frac{\theta_\infty}{1-2\theta_\infty}. \tag{5}$$

Підстановка (5) в рівність (3) дозволяє визначити критичне значення діаметру при виродженні умов займання та погасання:

$$\delta_\gamma = \frac{1}{e^2}\exp\left(\frac{1}{\theta_\infty}\right)\cdot\left(1-4\theta_\infty\right) \quad \text{або} \quad \delta_\gamma = \exp\left(\frac{1}{\theta_\gamma}\right)\cdot\frac{1-2\theta_\gamma}{1+2\theta_\gamma}. \qquad (6)$$

Як видно з рис. 3b при фіксованому значенні концентрації хлору збільшення безрозмірної температури θ_∞ і зменшення параметру δ (діаметр) приводить до зміщення процесу реагування з області, де критичні явища можливі в області без кризового протікання процесу горіння. Зменшення концентрації хлору суттєво обмежує область існування гістерезисного процесу (область між кривими займання і погасання) і збільшує ймовірність реалізації безкризового режиму реагування, який лімітується швидкістю хімічної реакції. Тобто безкризовий режим реагування найбільш можливий при малих Y_{Cl}, великих θ_∞ і малих значеннях δ.

У випадку гістерезисного процесу при збільшенні початкової температури і концентрації хлору в середовищі відбувається стрибкоподібний перехід з нижнього стаціонарного режиму реагування (кінетичний режим) до верхнього (дифузійний режим), то для безкризового режиму характерна неперервна зміна температури частинки зі зміною зовнішніх умов.

Результати розрахунків і співставлення з експериментом. Для співставлення експериментальних даних по займанню частинок бора в хлорі з розрахунковими залежностями необхідно перейти до розмірних величин: діаметр частинки d, відносна об'ємна концентрація хлору X_{Cl}, температурагазової суміші T_∞. При розрахунках використовувалися наступні кінетичні параметри: E = 60000 Дж/моль, k_0 = 4 м/с, $D = 10\cdot10^{-6}$ м^2/с, $\rho_{Cl} = 3.24$ кг/м^3, $\rho_{N2} = 1.29$ кг/м^3, $\lambda_{Cl} = 7.44\cdot10^{-3}$ Вт/(м·К), $\lambda_{N2} = 24.4\cdot10^{-3}$ Вт/(м·К), c_{Cl} = 451 Дж/(кг·К), $Q_{Cl} = 3.72\cdot10^6$ Дж/кгCl.

Розрахункова і експериментальна залежність температури займання поодиноких частинок бору в хлорі від початкового розміру частинок представлені на рис.4. Видно, що як по характеру, так і абсолютній величині теоретична залежність добре узгоджується з експериментальними даними. Температура займання бора зростає зі збільшенням розміру частинок, що пов'язано зі збільшенням тепловтрат з поверхні частинки і збігається з висновками теплової теорії гетерогенного займання.

Візуальні спостереження за займанням частинок бору вказують на гетерогенний характер процесу. Для частинок сферичної форми при займанні спостерігалося різке збільшення яскравості поверхні всієї частинки. Проведені досліди з частинками неправильної форми показали, що їх займання починається переважно на ділянках поверхні, що мають гострі виступи. В подальшому спостерігалося швидкий розвиток реакції по всій поверхні частинки і її плавлення.

В доброму узгодженні з експериментом знаходяться і розрахункові залежності температури займання частинок бору від початкової концентрації хлору в суміші хлор-азот (рис.3b). Різке збільшення температури займання бору зі збільшенням концентрації хлору в середовищі обумовлено порівняно невисоким значенням енергії активації процесу реагування бору з хлором.

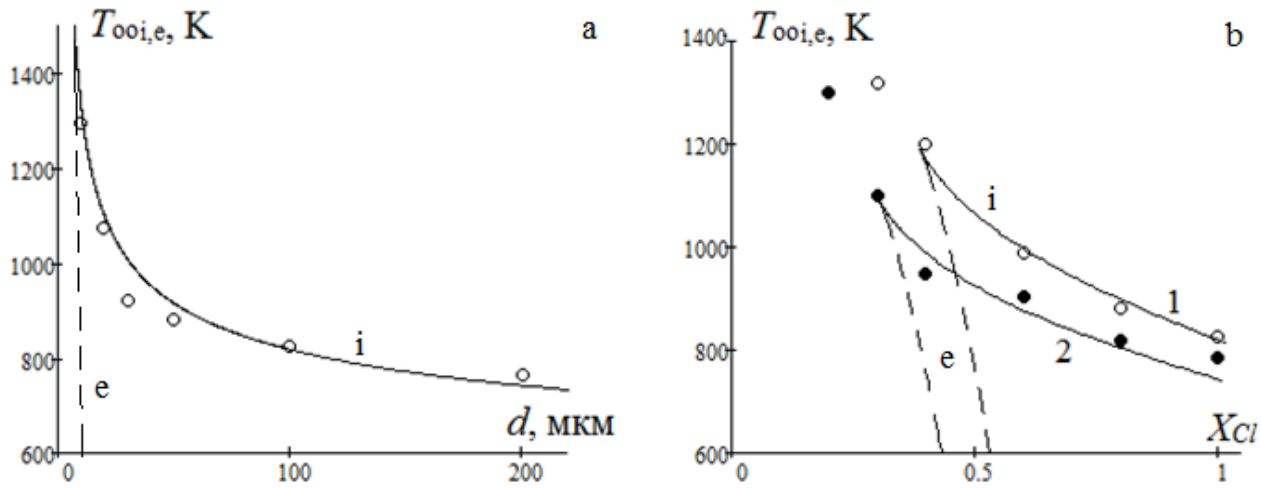


Рис. 4. Залежності критичної температури займання $T_{\infty i,e}$ від а) діаметру частинок бору (концентрація хлору X_{Cl} = 1) та б) об'ємної концентрації хлору (для частинок бору 1) 100 мкм і 2) 200 мкм).

Варто зазначити, що з огляду на слабку температурну залежність швидкості хімічної реакції, розрахункові критичні розігріви на межі займання частинок бору можуть досягати декількох сотень градусів. Це в 2-3 рази нижче відповідного рівня в кисневмісних середовищах. Крім того, це і підтверджує необхідність використання точної температурної залежністі швидкості хімічної реакції, а не розкладом Франк-Каменецького [12].

Експериментально виявлено, що для частинок діаметром 20 мкм не спостерігається займання при об'ємних концентраціях хлору нижче 0.55, а для частинок діаметром 100 і 200 мкм граничними для займання є концентрації 0.3 і 0.2, відповідно.

Висновки. Проведений аналіз критичних умов займання і погасання поодиноких частинок бору в хлорі показав, що в залежності від зовнішніх умов при тепловому режимі реагування бора з хлором можливе протікання двох типів процесів: гістерезисного, коли існують критичні явища, і безкризового – критичні явища відсутні. Показано, що варто не використувати розклад Франк-Каменецького для температурної залежністі швидкості хімічної реакції.

Література:

1. *Wei-Qiang Pang, Richard A. Yetter, Luigi T. DeLuca, Vladimir Zarko, Alon Gany, Xiao-Hong Zhang* Boron-based composite energetic materials (B-CEMs): Preparation, combustion and applications // Progress in Energy and Combustion Science. Volume 93, November 2022, 101038https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.101038
2. *Adi Zamostianu, Yinon Yavor* Burn rate of a novel boron-AN-water green solid propellant // FirePhysChem. – 2022. – Vol. 2, Issue 1. P. 76-82 https://doi.org/10.1016/j.fpc.2022.02.002
3. *Liu, J., Liang, D., Xiao, J., Chen, B., Zhang, Y., Zhou, J., & Cen, K.* Composition and characteristics of primary combustion products of boron-based propellants // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2017. – Т. 53, №1. – P. 55–64. doi:10.1134/s0010508217010099

4. *W. Ao, J. H. Zhou, W. J. Yang, J. Z. Liu, Y. Wang & K. F. Cen* Ignition, combustion, and oxidation of mixtures of amorphous and crystalline boron powders // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2014. – Vol.50. – P. 664–669.
5. *Pivkina A., Meerov D., Monogarov K., Florov Y.* Prospects of Using Boron Powders As Fuel. II. Influence of Aluminum and Magnesium Additives and Their Compounds on the Thermal Behavior of Boron Oxide // Combustion Explosion and Shock Waves. – 2020. – T. 56, №2. – P. 148-155 DOI:10.1134/S0010508220020057
6. *Martin Spalding, Herman Krier and R. Burton* Chemical kinetics of boron combustion in high pressure Ar/F/O2 mixtures // 34th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, 1998. https://doi.org/10.2514/6.1998-3823
7. *Herman Krier, R. L. Burton, M. J. Spalding and T. J. Rood*Ignition Dynamics of Boron Particles in a Shock Tube // Journal of Propulsion and Power. – 1998. – Vol. 14, №2. – P. 166. https://doi.org/10.2514/2.5282
8. *Yu, D., Kong, C., Zhuo, J., Li, S., & Yao, Q.* Oxidation characteristics of boron particles. // Science China Technological Sciences. – 2015. – T.58, №12. – P. 2016–2024. doi:10.1007/s11431-015-5841-0
9. *Golovko V.V., Kondratyev E.N., Polichuk D.I.* Ignition and combustion of boron in chlorine // Combustion of Boron-Based solid propellants and solid fuels. – 1993. – Vol. 2, Iss. 1-6. –P. 272-284. DOI: 10.1615/IntJEnergeticMaterialsChemProp.v2.i1-6.150
10. Handbook of Boron Science. With Applications in Organometallics, Catalysis, Materials and Medicine. / Edited By: Narayan S Hosmane (Northern Illinois University, USA) and Robert Eagling. – 2018. – Vol. 1: Boron in Organometallic Chemistry https://doi.org/10.1142/q0130-vol1
11. Handbook of Boron Science. With Applications in Organometallics, Catalysis, Materials and Medicine / Edited By: Narayan S Hosmane (Northern Illinois University, USA) and Robert Eagling. – 2018. – Vol. 3: Boron in Materials Chemistry https://doi.org/10.1142/q0130-vol3
12. *Калінчак В.В. Черненко О.С.* Теплофізика горіння безполум'яного горіння газів (монография). – Одеса. ОНУ ім. І. І. Мечникова. – 2020. – 200 с.

V.V. Kalinchak, A.S. Chernenko, O.K. Kopiyka
Critical conditions for ignition of boron particles in chlorine

SUMMARY

This paper provides an analysis of ignition and extinction conditions of boron particles (with a diameter of up to 200 μm) in a nitrogen-chlorine gas mixture. The analytical description is carried out in a dimensionless form without using the Frank-Kamenetsky distribution. This makes it possible to more correctly describe extinction conditions of particle. An analytical approach is used to analyze critical conditions, which consists in founding dependencies in the form of parametric functions. It is shown that, depending on the parameters of the gas environment (temperature and proportion of chlorine), there are hysteresis areas, areas of ignition and extinction, and areas of the crisis-free chlorination mode of boron particles.

The obtained dependencies are compared with experimental results. Their satisfactory agreement allows us to confirm the kinetic parameters of the chlorination reaction of boron particles, namely the activation energy E = 60 kJ/mol and the pre-exponential factor k0 = 4 m/s.

***Key words**: boron particles, chlorination, ignition, extinction, degeneration.*

Фізика аеродисперсних систем. – 2023. – № 61. – С.102-115

УДК: 621.791; 533.9

Сидоров А.Е.[1], Шевчук В.Г.[2], Німич А.В.[2], Опарін А.С.[1],
[1]Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова, вул. Дворянська 2,. Одеса, Україна, 65026.E-mail: makload@gmail.com
[2]Військова академія, вул. Фонтанська дорога 10, Одеса, Україна, 65026,

Фізичні аспекти пожежовибухонебезпеки горючого пилу. Частина 2. Автохвильові режими горіння.

В цьому огляді, виходячи з багатолітніх досліджень авторів, наведені узагальнені уявлення про закономірності спалахування і хвильового горіння металевого пилу. В першій частині обговорені закономірності спалахування, як результат дії нелінійних факторів термокінетичного типу (Ареніусівська залежність). В другій частині аналізуються закономірності поширення полум'я в пилу, зумовлені наявністю в активній системі нелінійностей гідродинамічного типу, які приводять до існування ламінарного, вібраційного і турбулентного полум'я. Обговорено вплив фізико-хімічних параметрів (сорт, дисперсність, концентрація пального) і і гідродинамічних умов розповсюдження полум'я (реакційні труби різного діаметру і довжини, пилові хмари об'ємом 10 ÷ 40 м^3) на реалізацію вказаних режимів і їх характеристики.

Для ламінарного полум'я основна увага зосереджується на проблемі нормальної швидкості полум'я і концентраційних межах поширення полум'я. для вібраційного полум'я (реакційні труби запалювали у відкритого кінця напівзакритої труби) аналізуються закономірності каскадних переходів – ламінарне полум'я ↔ вібраційне I типу ↔ вібраційне II типу ↔ турбулентне полум'я.

Турбулентне полум'я (реакційні труби, запаювання у закритого кінця) характеризується як каскад переходів – ламінарне полум'я → турбулентне → нелінійне вібраційне →швидке язикове полум'я.

У вільних хмарах досліджується вплив фізико-хімічних параметрів і початкового рівня турбулентності на закономірності переходу ламінарне полум'я →турбулентне полум'я, швидкості турбулентного полум'я, характерні значення числа Рейнольдса такого переходу.

***Ключові слова**: горіння, пил, метали, хмари, полум'я.*

Вступ. Як зазначено в [1], горючий пил відноситься до класу так званих активних середовищ, тобто систем з потоковим зв'язком між елементами середовища і розподіленими (в макроскопічному сенсі) нелінійними джерелами енергії. В залежності від співвідношення між визначальними величинами – характерним часом реакціїτ_p і теплопередачі$\tau_т$– в такій системі можуть бути реалізовані три граничні режими – режим об'ємного реагування (він же індукційний, $\tau_p >> \tau_т$), дифузійний режим ($\tau_p << \tau_т$) і хвильовий режим ($\tau_p \sim \tau_т$). Перший був детально проаналізований в попередній частині даної роботи [1], а аналіз третього надається нижче.

По своїй сутіхвилі горіння являють собою яскравий приклад автохвиль в активному середовищі. В нашому випадку – це деякий температурний профіль (від початкової температури T_0 до температури горіння $T_г$), який розповсюджується по системі зі швидкістю, що не залежить від початкових та граничних умов (на віддалині від джерела запалювання) і визначається тільки внутрішніми властивостями самої системи. Мабуть, найвдалішим механічним аналогом ав-

DOI: 10.18524/0367-1631.2023.61.291133

тохвиль є хвиля падіння вертикально стоячих кісток доміно, коли швидкість такої хвилі визначається тільки висотою і відстанню між ними і «не пам'ятає» як саме падає перша із них.

В той час, як для процесу спалахування визначальною є нелінійністьтермокінетичного (ареніусівського, $\omega_p \sim e^{-E/RT}$) типу, для хвильового горіння дуже суттєвою може бути роль нелінійності гідродинамічного типу. Дійсно, фронт полум'я, що розповсюджується по вихідній горючій суміші, завжди підвладний різноманітним збудженням, котрі залежать як від фізико-хімічних параметрів середовища, так і від конкретних гідродинамічних умов протікання процесу горіння.

Тому в пилу, як і в газах, можлива реалізація ламінарного, вібраційного, турбулентного, детонаційного і перехідних між ними режимів розповсюдження полум'я. Звичайно в пилу всі характеристики хвилі горіння залежать не тільки від хімічного складу (як це має місце в газах, де пальне і окиснювач перемішані на молекулярному рівні), а й від дисперсних характеристик пального (параметрів функції розподілу частинок пилу за розміром).

Ламінарне полум'я. Ламінарне полум'я асоціюється з ламінарною течією вихідної суміші відносно фронту полум'я. Зазначимо, що в газах основною характеристикою являється нормальна швидкість полум'я, яка характеризує швидкість переміщення фронту полум'я вздовж нормалі до його поверхні і є фундаментальною властивістю горючої системи, що залежить тільки від фізико-хімічних параметрів системи.

Відразу ж відмітимо, що нормальна швидкість полум'я для пилу не входить в перелік нормативних показників пожежовибухонебезпеки [2]. Це призводить до того, що співставляти дані, отримані різними авторами за різними методиками, практично неможливо, оскільки вони здебільшого відносяться до видимої швидкості полум'я ($v_{\text{в}}$) в пилу.

Питання про можливість використання поняття нормальної швидкості полум'я $v_{\text{н}}$ для пилу напряму пов'язане з механізмом теплопередачі у хвилі горіння. Нормальну швидкість полум'я можна вводити в тому випадку, коли радіус кривизни фронту полум'я набагато більший товщини передполум'яної зони і зони горіння. У випадку кондуктивного механізму теплопередачі (молекулярною теплопровідністю) товщина передполум'яної зони, як і в газах, мала (долі міліметра), товщина зони горіння – міліметри й сантиметри (в залежності від дисперсності пилу). В більшості випадків це значно менше, ніж характерні масштабипального пристрою (радіуса труби або пальника, радіуса пилової хмари) і використання поняття нормальної швидкості ($v_{\text{н}}$) є виправданим. У випадку радіаційного механізму теплопередачі товщина передполум'яної зони визначається довжиною пробігу випромінювання у вихідному пилу і може складати десятки сантиметрів і навіть метри, тому можливість використання $v_{\text{н}}$ більш ніж сумнівна.

Найбільш повне експериментальне дослідження цієї проблеми виконано в [3]. Проводились термопарні вимірювання температури полум'я в трубках,

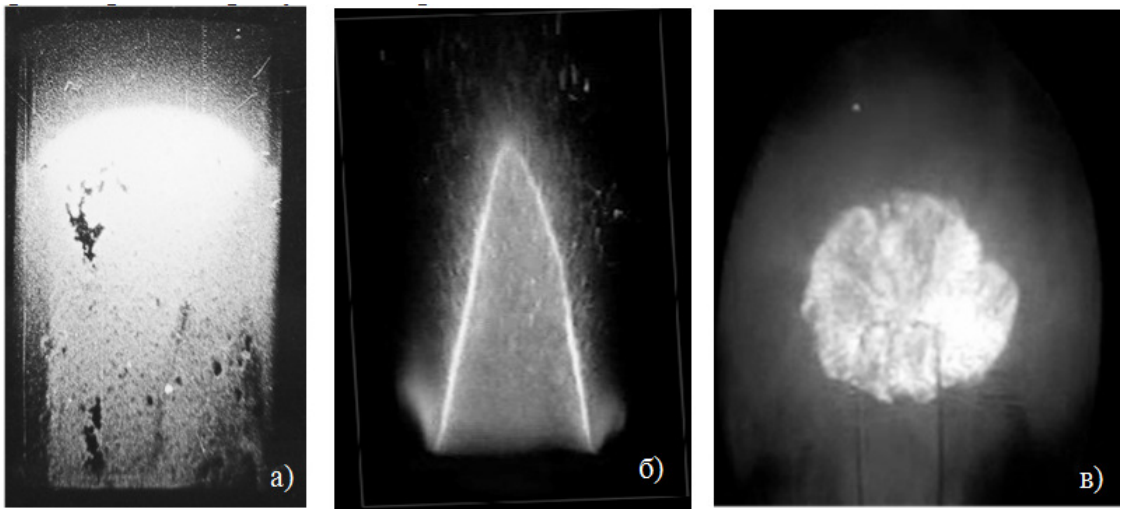


Рис. 1. Форма ламінарного фронту полум'я в пилу.
а) параболоїд; б) двофазний пальник; в) сферичне полум'я

вимірювання радіаційних потоків в малих ($V \approx 4 \cdot 10^{-3}$ м^3) [4] і великих ($V \approx 10 \div 40$ м^3) пилових хмарах. Ці експерименти,поряд з дослідженнями температурних полів в передполум'яній зоні заздалегідь перемішаних пилових факелів методами лазерної інтерферометрії [4] і дослідженнями функціональної залежності швидкості полум'я від розміру частинок і масової концентрації пального [5] (а вони суттєво різні для кондуктивного та радіаційного механізмів), дозволяють зробити висновок, що основний внесок в механізм теплопередачі в хвилі горіння пилу належить молекулярній теплопровідності. Це дозволяє, як і для газів, використовувати поняття нормальної швидкості ламінарного полум'я як об'єктивної фізико-хімічної характеристики горючого пилу.

Ламінарне полум'я досліджується у вертикальних трубах різної довжини і діаметра із запалюванням у верхнього або нижнього відкритого кінця. В цьому випадку $v_н = v_в S_в / S_n$, де $v_в$ – видима швидкість,S_B – площа основи полум'я, S_n – площа його поверхні. Саме полум'я має форму параболоїда обертання, зверненого вершиною у вихідну суміш – рис. 1а.

В пилових, заздалегідь перемішаних факелах [4],полум'я має форму конуса. (рис. 1б), $v_н$ знаходиться аналогічно. В малооб'ємних пилових хмарах в тонкостінних зондах фронт полум'я має близьку до сферичної форму (рис. 1 в), а нормальна швидкість визначається як $v_н = v_в / \varepsilon$, де $\varepsilon = T_г / T_0$ – ступінь теплового розширення продуктів згорання.

Приведенням видимої швидкості до її нормального значення вдається узгодити експериментальні дані, отримані в різних умовах. При цьому для $v_н$ типовою є її відмінність від видимої швидкості полум'я ($v_в$) приблизно на30%, що співставне з таким для газового полум'я.

В роботах [6,7] запропонована так звана широкозонна модель ламінарного полум'я в пилу, частинки якого горять в дифузійному режимі і для $v_н$ отримано наступний вираз:

$$v_н^2 = \frac{3q\rho_g Dam_{O_2} k\beta_{cm} B}{\left(C_g\rho_g + C_s\rho_s\right)\left(1+\frac{C_S B}{C_g\rho_g}\right)\rho_s\left(T_s^* - T_0\right)e^{2m}e^{2\sigma}}. \quad (1)$$

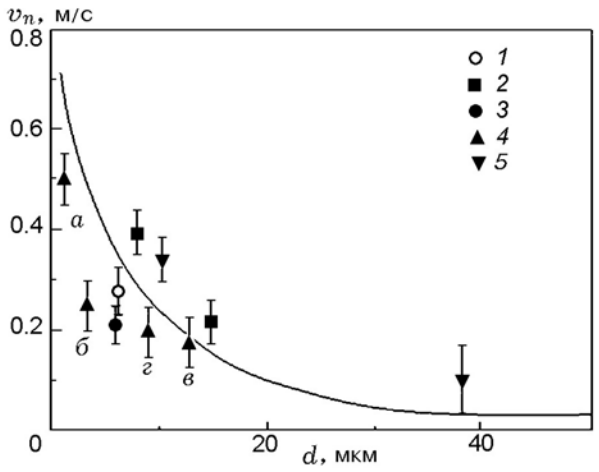


Рис. 2. Нормальна швидкість розповсюдження полум'я в аерозависі алюмінієвому пилу в залежності від розміру частинок. В = 200 г/м^3.
1 – труба, d = 0.056 м;
2 – вільні хмари (*а* - *в* – хмари об'ємом V_0 = 4л, *г* - V_0 = 15м^3);
3 – бунзенівський пальник [8];
4 – плоскополумя'ний пальник [9];
5 – пласке полум'я у невагомості [10];
суцільна ліня – кондуктивна модель [11].

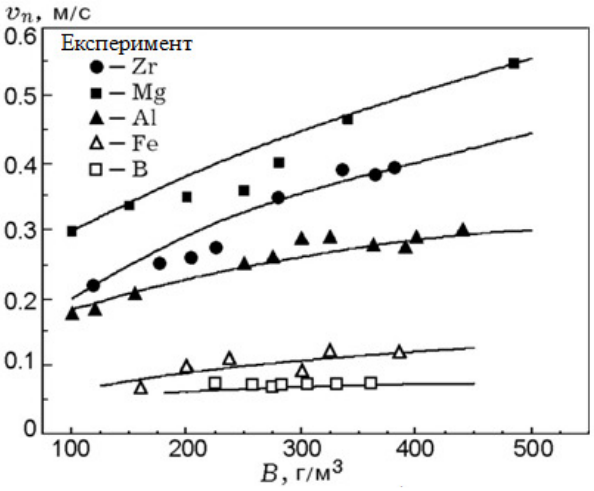


Рис. 3. Залежність нормальної швидкості полум'я від концентрації пального для різних металевих пальних [12].

Тут q – питомий ефект згорання, B – масова концентрація пального, D – коефіцієнт дифузії кисню, a – коефіцієнт температуропровідності, $k = r_г/r_0$ – відношення радіуса зони горіння$r_г$ до початкового радіусу частинки r_0, $\beta_{ст}$ – стехіометричний коефіцієнт, m_{O_2} – мольна доля кисню, C_s, C_g – теплоємності твердої і газової фази, ρ_s, ρ_g – відповідні густини, T_s^* – температура спалахування частинок, σ – дисперсія функції розподілу, m – медіанний розмір (для монодисперсного порошку $e^{2m}e^{2\sigma}=r_0^2$). Для алюмінію $\rho_s = 2.7\cdot10^3$ кг/м^3, $q = 3\cdot10^4$ Дж/кг, $\beta_{ст} = 1.125$, T_0 =300 K, $T_s^* = 2300$K, $m_{O_2} = 0.23$, $k = 3.5$

Співвідношення експериментальних і розрахункових даних по залежності нормальної швидкості від розміру частинок для алюмінію наведено на рис.2. На рис.3. наведено аналогічне співвідношення для інших металевих пальних у вигляді залежності $v_н$ від концентрації пального.

Як прямує із наведеної інформації запропонована модель задовільно описує експериментальні дані в широкому діапазоні параметрів пилу. Зазначимо також що ця модель виявилась корисною і для опису залежності максимальної швидкості зростання тиску в замкнутій посудині (dP/dt) від концентрації і розміру частинок в алюмінієвому пилу [12].

Інша відмінна особливість пилового полум'я полягає в тому, що для кінетичного полум'я (частинки пилу горять в кінетичному режимі), як і для газів, максимальне значення нормальної швидкості полум'я реалізується для концентрацій твердої фази поблизу стехіометричного значення. Прикладом цьому може слугувати лікоподій [13], який є еталонним для пилу (перш за все у зв'язку з його монодисперсністю). Для пилу, частинки якого горять в дифузійному ре-

жимі, $v_{\text{н}}{}^{max}$ відповідає концентраціям, що в декілька разів перевищують стехіометричні. Так із виразу (1) виходить, що $v_{\text{н}}{}^{max}$ досягається при $B^{max} = \frac{C_g \rho_g}{C_S}$ (для цього необхідно покласти $dv_{\text{н}}{}^2/dB = 0$). Наприклад, для аерозавису частинок алюмінію АСД-1 [14], дослідженому в широкому діапазоні концентрацій $60 \div 1500$ г/м^3 ($B_{стех} = 210$ г/м^3, максимальне отримане значення становить $B_{\text{експ}}^{max} = 1300$ г/м^3, а теоретичне $B_{\text{теор}}^{max} = 1200$ г/м^3.

Це дає ще одну можливістьзробити висновок про механізм горіння частинок у хвилі горіння, виходячи із експериментальних даних по залежності $v_{\text{н}}(B)$. Звернемо увагу ще на одну обставину.Здебільшого при дослідженні горіння за замовчуванням приймається, що пил монодисперсний, але у більшості випадків пил полідисперсний. Можливотільки в роботі [1] цілеспрямовано досліджено вплив дисперсії функції розподілу (σ) на нормальну швидкість полум'я в аерозависах частинок алюмінію (розподіл вважався логарифмічно нормальним). Експериментально і теоретично (за формулою (1)) показано, що $v_н$ зменшується із зростанням σяк результат зменшення питомої реакційної поверхні.

Цікавий також вплив форми частинок на швидкість полум'я. Із загальних міркувань слід очікувати, що розвинена поверхня частинки сприяє зростанню швидкості, хоча б внаслідок зменшення температури спалахування частинки у хвилі горіння. Знову таки в єдиній роботі [15], присвяченій цьому питанню, досліджені залежності$v_н(B)$ для сферичного і фрезерованого магнію в однаковому діапазоні розмірів частинок (після розсіювання на однакових ситах), показано, що швидкість полум'я зростає у випадку неправильної форми частинок.

Ще одне цікаве явище пов'язане з ламінарним полум'ям, що розповсюджується в трубі вздовж вектору сили тяжіння. При великих концентраціях твердої фази може мати місце концентраційна нестійкість [16] вона проявляється в тому, що початково ламінарна двофазна течія може приймати вихороподібний характер. При цьому полум'янабуває типову для турбулентного полум'я розвинуту структуру, а видима швидкість полум'я суттєво зростає. Фізична причина цього явища полягає в перебудові структури течії (самоорганізації під дією імпульсу твердої фази, що вноситься в систему в полі тяжіння). Оскільки момент імпульсу системи має залишатися незмінним, то створюються вихори з характерним розміром, порівняним з радіусом труби, при цьому вектор швидкості вздовж осі труби спрямований вгору, а на периферії вниз.

Із ламінарним полум'ям пов'язана ще одна важлива характеристика – нижня концентраційна межа розповсюдження полум'я ($B_{\text{н.к.м.р.}}$), це найменша концентрація пального, при якій полум'я здатне розповсюджуватись по ній на будь-яку відстань від джерела запалювання. В роботі [17] для $B_{\text{н.к.м.}}$ запропоновано вираз, який відображає динамічний характер передачі тепла у хвилі горіння :

$$B_{н.к.м.} = \frac{C_g \rho_g \left(T_в - T_0\right)}{q - C_S \left(T_в - T_0\right)} \frac{v_в}{v_в + v_{ст}} \tag{2}$$

В (2) $T_{\text{в}}$– температура спалахування (яка вважається однаковою для газу і частинок),$v_{\text{ст}}$ – швидкість стоксівського осідання пилу.

Із (2) слідує, що для полум'я, яке розповсюджується проти вектору сили тяжіння ($\uparrow v_{\text{в}} \downarrow v_{\text{ст}}$) треба вибрати знак "+" і відповідно, $B_{\text{н.к.м.}}$ нижче такого для "замороженого" пилу (такий пил можна отримати тільки в умовах невагомості). Це пов'язано з тим, що в такому двофазному середовищі швидкість осідання твердого компоненту більше швидкості газового, що призводить до збагачення зони горіння пальним. Швидкість осідання пилу як цілого може значно перевищувати швидкість осідання поодиноких частинок. Неврахування цієї обставини іноді призводить до того, що $B_{\text{н.к.м.}}$ приписують настільки низькі значення, що адіабатична температура згорання може виявитись нижчою, ніж температура спалахування пилу при цій концентрації. Зазначимо, що, як витікає із (2), швидкість осідання пилу може стати настільки значною ($v_{\text{ст}} \rightarrow v_{\text{в}}$, а знак «-»), що розповсюдження полум'я вниз стає неможливим навіть для дуже високих концентрацій. Також відмітимо, що для пилових хмар, в яких видима швидкість майже на порядок перевищує нормальну, вплив стоксівського осідання менш значимий. Ще одна важлива обставина пов'язана з тим, що $B_{\text{н.к.м.}}$ суттєво залежить від розміру частинок, а саме залежність $B_{\text{н.к.м.}}(r)$ має мінімум (і у випадку реакційних труб, і у випадку пилових хмар). Наявність цього мінімуму, для лінійного закону окиснення зумовлена, з одного боку, зменшенням температури спалахування із збільшенням*r*, з іншого – зростанням запізнювання температури частинок по відношенню до температури газу, пропорційним r^2. Все сказане ілюструють експериментальні дані по залежності $B_{\text{н.к.м.}}(r)$, отримані в [17] аерозавису частинок магнію.

Вібраційний режим розповсюдження полум'я. Вібраційний режим розповсюдження полум'я в пилу, як і в газах, є результатом амплітудної модуляції полум'я акустичними коливаннями в стоячій акустичній хвилі, що генерується самим полум'ям, котре розповсюджується в умовах реакційних труб. Експериментально вібраційний режим цілеспрямовано досліджувався тільки в двох роботах – в [18] в умовах напівзакритих труб діаметром 5.6 см і довжиною 3.5 м і запалюванням у нижнього відкритого кінця труби в аерозависахMg і Al; і в [19] в трубах діаметром 3.6 см і довжиною 1 м і запалюванні у верхнього відкритого кінця труби в аерозависах Mg, Al, Zr, Fe і їх сумішей. Результати цих досліджень можна підсумувати наступним чином:

1. Як і в газах, в пилу можуть існувати два типи вібраційного горіння – вібраційне полум'япершого типу з гладкою поверхнею і повздовжніми коливаннями фронту полум'я як цілого та вібраційне полум'я другого типу з поперечними хвилями на поверхні (рис. 4.). Другий режим є результатом Релей-Тейлорівської нестійкості межі розділу вихідної суміші й продуктів згорання під дією періодичних повздовжніх коливань. Перехід між цими режимами реалізується при безрозмірній амплітуді повздовжніх коливань $x^* = \frac{2\pi\nu x_0}{v_н} \approx 11 \div 13$, де ν - частота коливань, x_0 - амплітуда коливань. Це значення перевищує таку для газофазного полум'я $x^* \approx 6 \div 8$ [23].

2. Частота коливань відповідає першій лінійній моді, коли на довжині напіввідкритої труби поміщається чверть акустичної хвилі.
3. Коливання тиску по фазі випереджають коливання світимості фронту полум'я. Фазове співвідношення зростає зі збільшенням розміру частинок, наприклад, для магнію при $d = 7$ мкм, $\Delta\varphi = 15° \div 20°$, при $d = 30$ мкм, $\Delta\varphi = 45°$. Необхідна умова існування вібраційного горіння $\Delta\varphi < 90°$, отже слід очікувати існування граничних розмірів частинок, вище яких вібраційне горіння не має існувати.

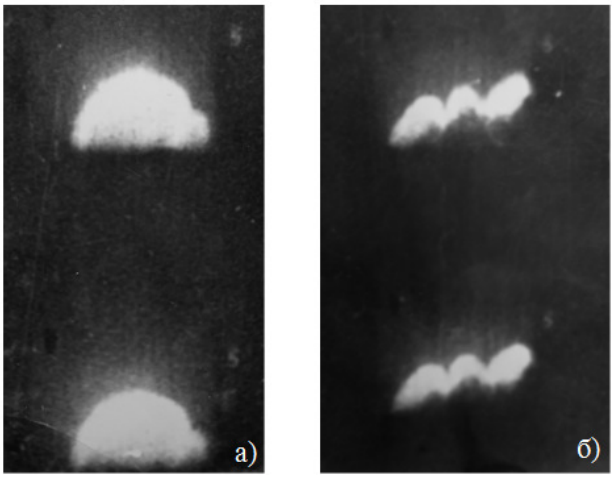


Рис.4. Форма полум'я при вібраційному горінні: а) перший тип; б) другий тип.

4. Найбільш ймовірним механізмом оберненого зв'язку між коливаннями тиску і масовою швидкістю горіння є періодичні коливання поверхні фронту полум'я поблизу стінок труби. Для цього необхідно, щоб товщина акустичного пограничного шару була меншою товщини темної зони (зони, в якій горіння відсутнє).
5. Граничні концентрації пального необхідні для існування I типу вищі $B_{н.к.м}$ ламінарного полум'я і нижчі концентраційної межі переходу до II типу. Наприклад, для магнію ($d = 7$ мкм) $B_{н.к.м} = 55$ г/м^3., I типу – $B_I \geq 75 \div 85$ г/м^3, II типу – $B_{II} \geq 150$ г/м^3; для $d = 30$ мкм $B_{н.к.м} = 50$ г/м^3, $B_I \geq 120 \div 140$ г/м^3, $B_{II} \geq 400$ г/м^3; для $d = 50$ мкм вібраційне горіння не спостерігається.
6. В загальному випадку, в напіввідкритих трубах при запалюванні біля відкритого кінця при виконанні необхідних умов розповсюдження полум'я носить нестаціонарний характер і може розглядатися як наступний каскад переходів: ламінарне полум'я → вібраційне полум'я I типу→ вібраційне полум'я II типу → турбулентне полум'я. загальна картина процесу аналогічна такій в газових горючих сумішах. Однак в пилу, який характеризується достатньо низькою видимою швидкістю полум'я на останній стадії ($v_в \leq 3\ м/с$), може мати місце обернений перехід: вібраційне полум'я II типу → вібраційне полум'я I типу → ламінарне полум'я, а потім знову прямий перехід (рис. 5.).

В [19] наведена теоретична інтерпретація вищезазначених особливостей в рамках інтегральної теорії вібраційного полум'я, яка пояснює неоднократне збудження коливальних режимів розповсюдження хвилі полум'я в трубах, як результат зменшення (на відміну від газів) середньої швидкості полум'я при збуджені поперечної хвилі на поверхні полум'я.

Існування різних нестаціонарних структур ілюструє рис. 6. на якому показані фоторегістограми полум'я, що поширюється в пилу алюмінію при різних значеннях концентрації пального (концентрація зростає зліва на право)

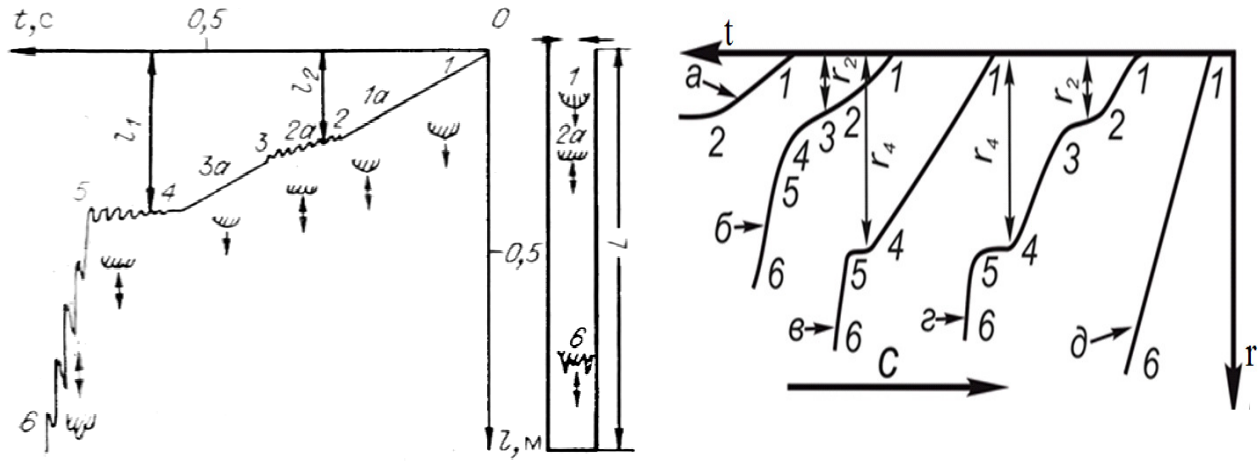


Рис. 5. Типова фоторегістограма полум'я, що поширюється з двома каскадами (Al, B = 150 г/м^3, L = 1 м)

Рис. 6. Характерні типи залежності повздовжньої координати фронту полум'я від часу: а) ламінарне полум'я із загасанням у фазі зворотної акустичної течії; б) м'який перехід від ламінарного до турбулентного полум'я з повздовжніми коливаннями фронту; в) різні одно каскадні переходи; г) двокаскадний перехід; д) ламінарне полум'я більшої стійкості.

Турбулентне полум'я в трубах. Пилове турбулентне полум'я, як і в газах зумовлене гідродинамічною нестійкістю ламінарного полум'я, перш за все, за рахунок течії розігрітих продуктів згоряння в напрямку розповсюдження полум'я. Тому воно найчастіше виникає в реакційних напівзакритих трубах при запалюванні у закритого кінця і в пилових хмарах при центральному запалюванні. Найбільш систематичні досліди розвитку і особливостей турбулентного полум'я проведені в [20-21].Експерименти проводились в трубах діаметром 5.6, 8.2 та 10.7 см та довжиною 3 м і 1.75 м, а також, у вільних пилових хмарах об'ємом 10÷40 м^{3}дляаерозависів Mg, Al (АСД-1, АСД-4, АМД), алюмінієвої пудри ПАП-1, ПАП-2, алюмо-магнієвого сплаву ПАМ-4.

Вивчався вплив концентрації пального, розміру частинок, довжини і діаметра труб, турбулізуючих елементів (сітки, комірки, спіралі). Типові залежності осереднених видимих швидкостей від координати фронту полум'я наведені на рис.7.

Встановлено, що закономірності швидкого горіння пилу в реакційних трубах зумовлені розвитком трубної турбулентності (механізм Щолкіна), амплітудною модуляцією фронту полум'я нелінійними акус-

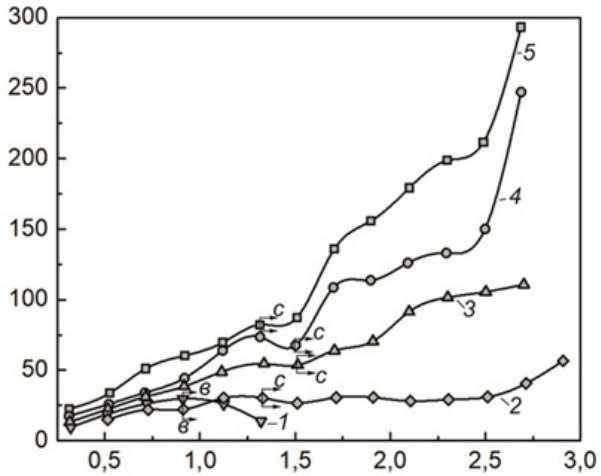


Рис.7. Розповсюдження полум'я в аерозависах частинок ПАМ-4(d= 14.5 мм)в трубах. L = 3,5 м , d = 5,6 см; B: 1 - 140 г/м^3; 2 – 160 г/м^3; 3 – 150 г/м^3; 4 – 300 г/м^3; 5 – 580 г/м^3.

тичними коливаннями, які генеруються нестаціонарним полум'ям і ефектами трансформації поверхні полум'я під дією гідравлічного спротиву стінок труби (механізм Зельдовича).

В цілому картина виглядає як каскад переходів. Ламінарне на початку полум'я з типовою гладкою поверхнею (параболоїд обертання) і видимими швидкостями, які відповідають значенням при вільному відтіканні продуктів згорання, помноженим на ступінь теплового розширення газу ($\varepsilon = T_г/T_0$), переходить в турбулентний режим, приблизно на відстані 15 діаметрів труби, що відповідає змиканню турбулентних пристінних граничних шарів. При цьому, поверхня полум'я приймає характерну для турбулентного полум'я розвинену структуру, а швидкість приблизно на порядок перевищує таку в ламінарному режимі. Потому, в стовпі газозавису збуджуються нелінійні акустичні повздовжні коливання (число повних циклів коливань складає $2 \div 5$ і зменшується зі збільшенням концентрації). При цьому частота коливань в двічі менша ніж у випадку лінійних коливань, а амплітуда коливань тиску досягає ~ 0.03 атм, що на порядок перебільшує таку у лінійному випадку. Це дозволяє інтерпретувати їх як перший нелінійний резонанс стовпа палаючого пилу. На рис. 7. ці коливання не показані, а наведені лише осереднені значення швидкості. Зазначимо, що аналогічне явище має спостерігатися і в гомогенних газових сумішах при їх запалюванні у закритого кінця труби. Так, згідно даних, приведених в [23], при розповсюдженні полум'я у сумішахC_6H_6 і повітря в трубі довжиною 1 м спостерігаються коливання з частотою ~ 50 Гц (першому лінійному резонансу відповідає частота~ 85 Гц) хоча пояснення цьому ефекту не надається.

На відстані приблизно $23 \div 28$ діаметрів труби (початок цієї стадії на рис.7. позначено індексом «С») починається стадія прискорення полум'я. Початку цієї стадії відповідає різка зміна характеру розповсюдження полум'я: розвинута, характерна для турбулентного полум'я, структура приймає форму витягнутого в сторону вихідної суміші «язика».

«Язик» зазвичай рухається вздовжосі труби і не заповнює всього перерізу(стінки труби залишаються чистими без слідів осадження продуктів згорання, як це відбувається на попередній стадії). Його поверхня майже на порядок перевищує площу перерізу, відповідно видима швидкість зростає, досягаючи при цьому для найбільш активних горючих Mg, АСД-4, АМД, ПАМ-4 значень близьких до швидкості звуку. Для труб довжиною 1.75 м ці ефекти не спостерігаються, оскільки їх довжина менша характерної відстані переходу до стадії «С». З нашої точки зору фізична причина даного ефекту полягає в тому, що тертя на стінках труби в стадії «С» не можна компенсувати перепад тиску у фронті полум'я, що і приводить до прискорення полум'я.

Нарешті, зауважимо, що зменшення розміру частинок і збільшення концентрації (загалом збільшення питомої реакційної поверхні твердої фази), зменшення діаметру труби, а також, наявність елементів які сприяють появі турбулентності (сотових комірок - «хонекомб», спіралей, які розміщені на внутрішній поверхні труби, та ін.) завжди приводять до інтенсифікації процесу розповсюдження полум'я. Це і зрозуміло, оскільки ці фактори або збільшують нормальну швидкість, або виникають додаткові збурення поверхні полум'я.

Полум’я у вільних пилових хмарах.Експериментально досліджувався процес розповсюдження полум’я в пилових хмарах об’ємом 10 ÷ 50 м^3[21]. Використовувався пневмоімпульсний спосіб створення хмари і центральне запалювання електричною іскрою. Проводилась швидкісна кіно- і фотофіксація процесу горіння і оптико-спектральних характеристик полум’я.

Умовно весь процес згортання хмар можна розділити на три стадії: формування хмари, розповсюдження полум’я по хмарі, формування і рух інтенсивного терміка (рис. 8)

Час формування хмари (0.01 ÷ 0.15 с) залежить від початкової маси пального і робочого тиску в імпульсі. В початковий момент хмара сильно турбулізована, що зумовлено імпульсним способом його створення, однак через 0,2 ÷ 0,3 с порошок в хмарі зависає і починається процес дифузійного розмивання і осідання хмари, який триває 0.6 ÷ 1.2 с, в залежності від вихідних параметрів. Момент зависання хмари є найбільш прийнятним для запалювання. Спеціальні досліди показали, що нерівномірність розподілу концентрації в хмарі не більше ніж 30% від середнього значення, яке в подальшому і використовувалось. Типова динаміка горіння пилової хмари у вигляді залежності радіуса зони горіння від часу наведені на рис. 9. Так τ - час затримки запалювання після зависання хмари.

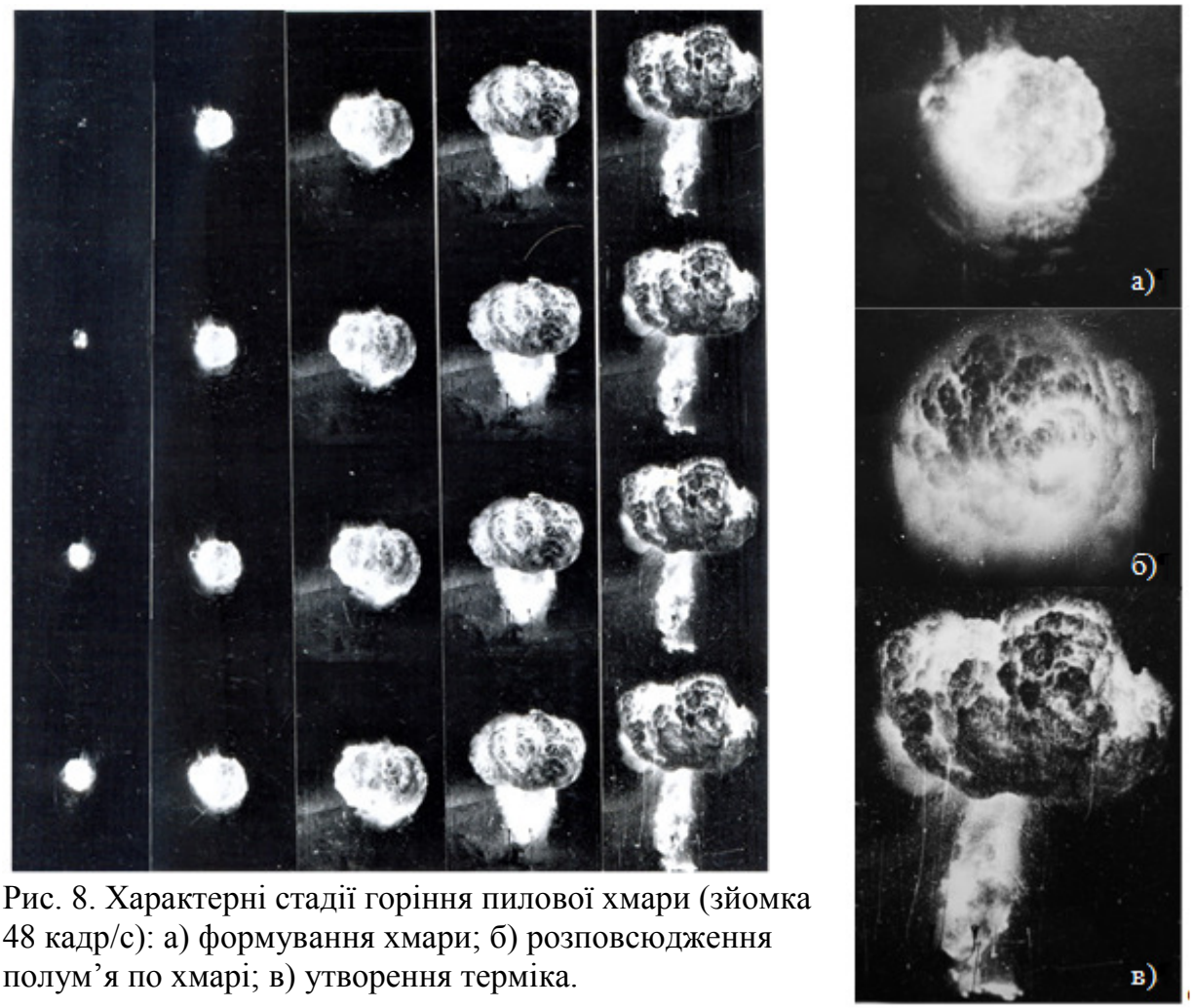


Рис. 8. Характерні стадії горіння пилової хмари (зйомка 48 кадр/с): а) формування хмари; б) розповсюдження полум’я по хмарі; в) утворення терміка.

Як видно із рис.9, при достатньо великих періодах затримки запалювання τ, коли затухають початкові турбулентні пульсації, зумовлені пневмоімпульсним способом створення пилової хмари, вдається спостерігати перехід від ламінарного до турбулентного режиму розповсюдження полум'я. Цей перехід ототожнюється з різким збільшенням швидкості полум'я (похідної dR/dt). При зменшенні τ спостерігається скорочення перехідної ділянки, а при запалюванні хмари на стадії її створення ($\tau \to 0$) відразу реєструється розвинений турбулентний режим. Причому, що особливо важливо, середнє значення видимої турбулентної швидкості не залежить від τ (при інших незмінних параметрах). Тобто, початкова турбулентність пилу впливає в основному на величину перехідної ділянки, але не позначається на значеннях швидкості в режимі розвинутої турбулентності. Отже, отримані швидкості є швидкостями автотурбулентного горіння пилу. Образно говорячи, початкова турбулентність – "спусковий гачок" для наступного автомодельного процесу турбулентного горіння.

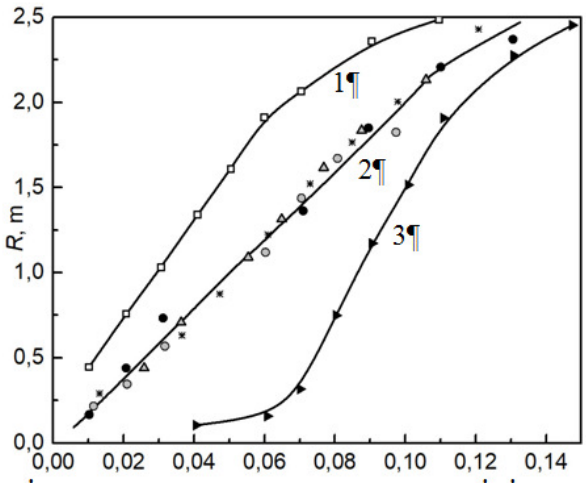


Рис.9.Динаміка горіння аерозавису частинок алюмінієвої пудри ПАП-2.
1 – B = 74 г/м^3, $\tau = 2\cdot10^{-3}$с; 2 – B = 62 г/м^3, τ = 0,1с;3 – B = 93 г/м^3,τ = 0,4с.

Відмітимо також, що при дослідженнях вибухових характеристик пилу в умовах малооб'ємнихємностей сталого об'єму як в наших роботах [12] так і в роботах багатьох інших авторів показано, що максимальний тиск вибуху P_{max} приймає близькі значення в різних екстремальних умовах. Це і зрозуміло, оскільки P_{max} по суті є термодинамічною характеристикою пилу, а максимальна швидкість зростання тиску $(dP/dt)_{max}$, яка будучи динамічною характеристикою, пов'язана саме з режимом розповсюдження полум'я, для різних методик може відрізнятися більше, ніж на порядок. Це пов'язано саме з початковим рівнем турбулентності в хмарі. Отже, для об'єктивізації $(dP/dt)_{max}$ як показника пожежовибухонебезпеки горючого пилу, необхідна стандартизація експериментальної процедури отримання цієї величини.

Повертаючись до горіння вільних пилових хмар, констатуємо, що видимі швидкості поширення полум'я (швидкості на практично лінійній залежності *R(t)*)), а отже і інтенсивність турбулентності, щогенерується полум'ям, в значній мірі визначається фізико-хімічними параметрами пилу (сорт, дисперсність, концентрація пального). Вони змінюються в широкому діапазоні, від ~ 10 м/с (для АСД-1) до ~ 450 м/с (ПАП-2). Оцінки числа Рейнольдса $Re = R^* \frac{v}{\nu}$, де R^* - радіус фронту в точці яка відповідає злому залежності *R(t)*, v - швидкість в цей момент, ν - кінематична в'язкість холодного газу, що відповідає переходу від ламінарного до турбулентного режиму дають величину, що знаходиться в

діапазоні $10^5 \div 10^6$. Це дещо більше, ніж в газових сумішах і близько до критичних значень*Re*, отриманих К.І. Щолкіним[22] для газового сферичного полум'я.

Процес згорання пилових хмар з високими швидкостями реагування (ПА-2, ПАП-1, ПАМ) закінчується формуванням інтенсивного терміка з продуктів згорання, об'єм яких перевищує в $5 \div 6$ разів початковий об'єм хмари,тороїдальний вихор, який при цьому утворюється, типовий для інтенсивних вибухів в атмосфері.

На закінчення зазначимо, що описані вище підходи пізніше були використані авторами для дослідження горіння більш складних гібридних систем – механічних сумішей (Mg – Al, Mg – Zr, Al – Fe, та ін.), боридів і гідридів металів.

Висновки. Проведені дослідження дозволили провести порівняння процесів розповсюдження полум'я у газозависах (пилу) частинок твердих пальних і гомогенних газових сумішах і виявити їх спільні та відмінні риси.

Спільними для газофазних і гетерогенних сумішей є:

- визначальна роль гідродинамічних факторів в реалізації ламінарного, вібраційного і турбулентного режимів горіння;
- домінуючий механізм теплопередачі у хвилі горіння за рахунок молекулярної теплопровідності;
- подібність механізмів оберненого зв'язку які відповідають за існування вібраційних режимів горіння;
- якісна картина та основні фізичні причини, що зумовлюють перехід до турбулентного горіння. Ця спільність зумовлена близькістю основних теплофізичних параметрів пилу (теплопровідність, в'язкість, стиснення, швидкість звуку і тп.) до таких в газах, оскільки в реальному діапазоні параметрів пилу об'ємна доля дисперсної фази мала ($\beta \leq 0.01$).

Відмінності, характерні для зазначених систем, пов'язані з:

- існуванням додаткових, порівняно з газами, просторових і часових масштабів, що визначаються дисперсною фазою та зумовлюють (при заданому хімічному складі суміші та гідродинамічних умовах) можливість існування широкого діапазону швидкостей полум'я і різних режимів хвильового горіння;
- існування адіабатичної нижньої, концентраційної межі поширення полум'я та широкого діапазону її значень в залежності від дисперсних характеристик пального;
- більшу стійкість зони горіння до різноманітних збурень;
- більшу роль радіаційних ефектів.

Література:

1. *Буланін Ф.К., Німіч А.В., Опарін А.С., Сидоров О.Є., Шевчук В.Г.*Фізичні аспекти пожежо-вибухонебезпечності горючого пилу. Частина 1. Займання// Фізика аеродисперсних систем. – 2022. – №60. – С. 93-104.
2. ДСТУ 2273:2006 Протипожежна техніка. Терміни та визначення основних понять [Чинний від 01.07.2007]. Київ Держ. стандарт. 2007. – 28с.

3. *Шевчук В.Г., Безродных А.К., Бойчук Л.В., Кондратьев Е.Н.* О механизмеламинарногопламени в аэровзвесяхметаллическихчастиц//Физикагорения и взрыва. – 1988. – Т.24, № 2. – С.85-89.
4. *Агеев Н.Д., Горошин С.В., Золотко А.Н. и др.* Скорость стационарного пламени в газовзвесях алюминия / В сб.: Химическая физика процессов горения и взрыва: Горение гетерогенных и газовых систем. - Черноголовка: ОИХФ РАН, 1989. – С. 83 - 85.
5. *Шевчук В.Г., Кондратьев Е.Н., Золотко А.Н., Сидоров А.Е., Опарин А. С.* Волновые режимы горения пыли //Физикагорения и взрыва. – 2014. – Т.50, №1. – С.90-96.
6. *Сидоров А.Е., Шевчук В.Г.* Ламинарное пламя в мелкодисперсных пылях // Физика горения и взрыва. – 2011. – Т.47, №5. – С. 24-28.
7. *Опарин А.С., Сидоров А.Е., Шевчук В.Г.* Ламинарное пламя в полидисперсных аэровзвесях частиц алюминия // Физикагорения и взрыва.– 2015. – Т.51, №6. – С. 22-24.
8. *Cassel H. M.* Some fundamental aspects of dust flames // Rep. Inv. 6551. US Bureau of Mines. – 1964. – P. 1–51.
9. *Cassel H. M., Das Gupta A. K., Guruswamy I.* Factors affecting flame propagation through dust clouds. – Third Symp. on Combustion, Baltimore, 1949. – P. 185–190.
10. *Ballal D. R.* Flame propagation through dust clouds of carbon, coal, aluminium in an environment of zero gravity. // Proc. Roy Soc. London.1983. – Vol. A 385. – P. 21–51.
11. *Асланов С.К., Шевчук В.Г. та ін.* Закономерности вибрационного горения аэровзвеси // Физика горения и взрыва. – 1993. – Т.29, №2. – С. 36-43.
12. *Опарин А.С., Буланин Ф.К., Сидоров А.Е., Полетаев Н.И., Шевчук В.Г.* Взрывные характеристики алюминиевой пыли // Горение и плазмохимия. 2019. – №17. – С. 86-94.
13. *Шевчук В.Г., Бойчук Л.В.,Сидоров А.Е.* Распространение пламени в аэровзвесях частиц твердых углеводородных горючих //Физика аэродисперсных систем. – 2002. – №39. – С. 82-86.
14. *Сидоров А.Е., Кондратьев Е.Н., Бойчук Л.В., Шевчук В.Г.* Горение алюминиевой пыли при больших концентрациях горючого // Горение и плазмохимия. –2005. – Т.3, №3. – С.221-226.
15. *Сидоров А.Е., Кондратьев Е.Н., Бойчук Л.В., Шевчук В.Г.* Влияние формы частиц на горение пылей // Физика аэродисперсных систем. – 2004. – №41. – С.223-228.
16. *Шевчук В.Г., Бойчук Л.В., Иванов С.Ю.* Естественно-конвективная неустойчивость в горящих пылях //Физика аэродисперсных систем. – 2001. – №38. – С.99-105.
17. *Кондратьев Е.Н., Шевчук В.Г., Полищук Д.И.* Анализ предельных условий распространения пламени в газовзвесях // Физика горения и взрыва.– 1981. –Т.17, № 5. – С.125-127.
18. *Горошин С.В., Шевчук В.Г., Агеев Н.Д.* Вибрационное горение газов звесей // Физика горения и взрыва. –1981.– Т.17, № 6. – С.15-20.

19. *Асланов С.К., Шевчук В.Г., Костышин Ю.Н., Бойчук Л.В., Горошин С.В.* Закономерности вибрационного горения аэровзвесей // Физика горения и взрыва.– 1993. – Т.29, № 2. – С36-43
20. *Шевчук В.Г., Кондратьев Е.Н., Бойчук Л.В., Золотко А.Н.* Высокоскоростные режимы волнового горения газовзвесей в полузакрытых трубах // Физика горения и взрыва.– 1986. – Т.22, № 2. – С.40-45.
21. *Шевчук В.Г., Безродных А.К.,Кондратьев Е.Н., Иванов В.Н.* Горение аэровзвесей частиц алюминия в свободном обьеме // Физика горения и взрыва. – 1986. – Т.22, № 5. – С. 40-43.
22. Математическая теория горения и взрыва / *Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М.* – Москва: Наука, 1980. – 478 с.
23. *Кескан В.* Исследование вибрирующих пламен. Вопросы горения и детонационных волн:Четвертый симпозиум (междунар.) по вопросам горения и детонационных волн. М.:Гос.изд-во оборон.пром-сти, 1958. – С.399-410.

V.G. Shevchuk, A.V.Nimych, A.S. Oparin, A.E. Sidorov

Physical aspects of the fire and explosion hazard of combustible dust. Part 2. Self-wave modes of combustion.

Summary

In present review, based on the authors' long-term research, generalized ideas about the ignition patterns andmetal dust wave burning are given. The first part discusses patterns of ignition as a result of the action of non-linearthermokinetic type factors (Arrhenius dependence). The second part analyzes the flame propagation patterns in dust caused by the presence of hydrodynamic nonlinearities in the active system, which lead to the existence of laminar, vibrational, and turbulent flames. The influence of physico-chemical parameters (type, dispersion, concentration of fuel) andflame propagation hydrodynamic conditions (reaction pipes of different diameters and lengths, dust clouds with a volume of $10 \div 40\ m^3$) on theindicated modes implementation and their characteristics are discussed.

For laminar flames, the main focus is on the problem of normal flame speed and flame propagation concentration limits. For a vibrating flame (reaction tubes were ignited at the open end of a semi-closed tube), the regularities of cascade transitions are analyzed – laminar flame ↔ vibrational type I ↔ vibrational type II ↔ turbulent flame.

Turbulent flame (reaction pipes, sealing at the closed end) is characterized as a cascade of transitions - laminar flame → turbulent → nonlinear vibration → fast tongue flame.

In free clouds, thephysico-chemical parameters influence and the initialturbulence level on the regularities of the laminar flame → turbulent flame transition, the turbulent flame velocity, and the characteristic values of the Reynolds number for which such a transition occurs is investigated.

Key words: burning, dust, metals, clouds, flames.

Фізика аеродисперсних систем. – 2023. – № 61. – С.116-123

УДК 536.46

Козін В.С.
Інститут технічної механіки НАНУ і ДКАУ, м. Дніпро, Україна
E-mail: vako@email.ua

Про можливу причину пульсацій тиску в камері згоряння твердопаливного прискорювача Р230 ракети «Аріан-5»

Зроблено припущення причин пульсацій тиску в камері згоряння твердопаливного прискорювача ракети «Аріан-5». Припущення заключається в тому, що палаючі краплі розпеченого алюмінію є джерелом теплового випромінювання, радіаційна температура якого пропорційна енергії активації випаровування окислювача- перхлорату амонія і це, спричиняє збільшену швидкість горіння твердого ракетного палива і появу пульсацій тиску в камері згоряння. Результати розрахунків французьких і пакістанських дослідників проаналізовані і порівняні з розрахунками автора. В результаті авторських розрахунків було показано, що розміри крапель алюмінію можуть бути розмірами напівхвилевих вібраторів – антен інфрачервоного випромінювання. В процесі горіння відбувається швидке і безперервне змінення довжини їх хвилі і енергії активації випаровування перхлорату.

Ключові слова*:* променистий теплообмін, пульсації тиску, нестабільність швидкості горіння, енергія активації випаровування.

Введення. На протязі 30 років існує проблема несталої роботи твердопаливних стартових прискорювачів космічної ракети «Аріан-5». Приблизно з 60-ої секунди польоту в камері згоряння виникають низькочастотні пульсації тиску з першою модою частоти від 20.0 до 22.0 Гц, а біля 75с польоту – з другою модою частоти від 40.0 до 42.0 Гц [1]. Численні намагання дати пояснення цьому явищу не мали успіху [1,2,8]. Мета цієї статті - виявлення і усунення пульсацій тиску в КЗ РДТП прискорювача Р230 «Аріан 5». Пульсації тиску у двох таких прискорювачах, що летять у зв`язці з першою ступенню «Аріан 5», оснащеною рідинним реактивним двигуном, викликають повздовжню нестійкість польоту всієї ракети. При цьому, просто кажучі, рідкі компоненти палива внаслідок коливань можуть визвати нестійку роботу двигуна першої ступені, двигун зупиниться і «Аріан 5» впаде. Принаймі один аварійний пуск «Аріан 5» з цієї причини був.

Обговорення проблеми. В згаданих [1,2,8] роботах міститься інформація про вплив частинок алюмінію на появу нестабільності і зміну середньоквадратичного тиску від 0 до пікового значення. При цьому, механізм впливу частинок різного розміру на стабільність горіння ТРП не розглядався. В [2] було зроблено висновок, що розмір часточок алюмінію сам по собі не такий важливий, а значить їх концентрація ролі не відіграє, а визначним фактором є товщина зони горіння. Можливо, автори [2] вважали, що внаслідок малої маси часточок алюмінію ентропія буде дуже мала. Але не приймали до уваги ентропію теплового випромінювання цих частинок і пов’язані з нею зміни швидкості горіння. Це питання обговорювалось в [3]. Метою цієї роботи є оцінка достатнос-

DOI: 10.18524/0367-1631.2023.61.291137

ті впливу теплового випромінювання палаючих часток алюмінію на збільшення енергії випаровування окислювача і, відповідно – на збільшення швидкості горіння твердого ракетного палива (ТРП) і появи пульсацій тиску в камері згоряння (КЗ).

Розсіювання і поглинання теплового випромінювання визначають частинки алюмінію діаметром *d* від 2 мкм до 10 мкм, тобто в діапазоні інфрачервоного випромінювання [4]. Знання довжини хвилі дозволяє розрахувати спектральний тепловий потік випромінювання від мікронного алюмінію до поверхні палива за формулою Віна

$$I_\lambda = \frac{2C_1}{\lambda^5}\exp\left[-\frac{C_2}{\lambda T_\lambda}\right], \qquad (1)$$

де I_λ – спектральна щільність потоку потужності випромінювання; T_λ – радіаційна температура частинок алюмінію; λ – довжина хвилі випромінювання; C_1 – перша постійна Планка; C_2 – друга постійна Планка.

Зв'язок між реальною температурою T і радіаційною T_λ визначається наступним співвідношенням [5]

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_\lambda} = \frac{\lambda}{1.4380}\cdot \ln \varepsilon(\lambda, T), \qquad (2),$$

де $\varepsilon(\lambda, T)$ – випромінювальна здатність робочого тіла при температурі T на довжині хвилі λ випромінювання, що залежить від розмірів частинок алюмінію. Вважаючи в формулі (2), що частинка алюмінію мікронного розміру знаходиться в стані термодинамічної рівноваги, приймаємо випромінюючу здатність рівною коефіцієнту чорноти: $\varepsilon(\lambda, T)$ = 0.19. Будемо вважати, що енергетична світність частинок металевого пального буде дорівнювати енергетичній освітленості палива, біля якого горить алюміній. Це означає, що має бути пропорційність між величиною зворотньої спектральної щільності потужності теплового випромінювання частинок алюмінію і швидкістю горіння решти палива, в першу чергу – перхлорату амонію.

Термін «пропорційність» визначається таким чином: щільність перхлорату амонію $\rho_{па}$ = 1.95г/см^3; молекулярна маса ПА μ = 117 г/моль, тобто – в газовому становищі 1 моль перхлорату амонію займає об`єм 60 см^3 у нормальних умовах.

Беручи числовий коефіцієнт в знаменнику правої частини формули (1) рівним постійній C_2, отримаємо запис формули Віна

$$I_\lambda = \frac{2C_1}{\lambda^5}\exp\left[-\frac{C_2}{\lambda T_\lambda} + 1.66\right]. \qquad (3)$$

Ця формула відрізняється від (1) додатковим доданком 1.66, так як враховує ступінь чорноти алюмінію, що дорівнює 0.19.

Потік потужності випромінювання, що припадає на одиницю площі при фіксованому обсязі камери згоряння, збільшується зі збільшенням загальної кількості випромінюючих частинок алюмінію.

В [2] на основі двофазних розрахунків потоку було показано, що краплі розпеченого алюмінію діаметром 30 мкм згоряють до остатку розміром 3 мкм, а

краплі часточок діаметром 125 мкм згоряють до остатку розміром 60 мкм. В обох випадках йдеться про відсутність агломерації часточок в процесі горіння. Відомо, [6], що в аерокосмічній галузі Італії для виготовлення ТРП використовують часточки алюмінію з дисперсністю 30 мкм, тому прискорювач Р230 був спроектований дуже ретельно.

За умови правильності наведених в [2] розрахунків, часточки алюмінію з дисперсністю 3 мкм можна розглядати як напівхвилеві вібратори електромагнітного теплового випромінювання інфрачервоного діапазону. Тоді довжина хвилі в рівнянні (3) λ=6 мкм.

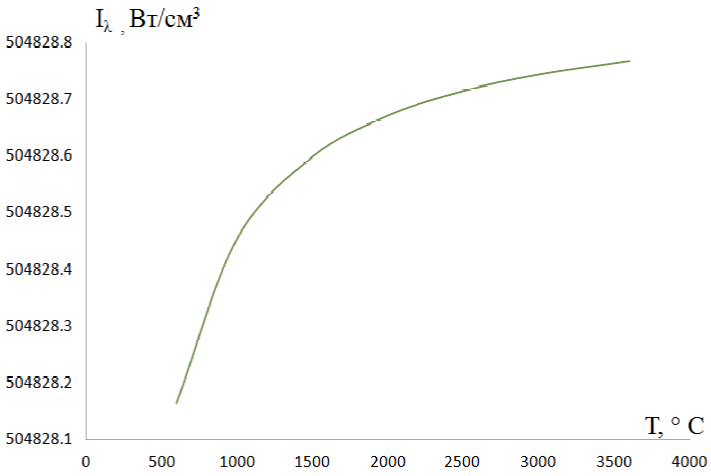


Рис. 1 Залежність I_λ алюмінію від радіаційної температури по формулі Віна

Результати розрахунку по формулі (3) приведено на рис.1. Одержана в результаті розрахунку характеристика показує, що потужність випромінювання інфрачервоного діапазону не тільки дорівнює енергії активації випаровування для твердої фази окислювача – перхлорату амонію, але і значно перевищує цю величину 307.546 кДж/моль.

Відомо, що енергія активації випаровування перхлората амонію в інтервалі температур від 400 до 440 °С дорівнює 307.546 кДж / моль [7]. При цьому, температура часточок алюмінію буде пропорційна температурі горіння в КЗ РДТП. В [3] було встановлено, що випромінювання інфрачервоного діапазону часток є джерелом збільшення швидкісті горіння ТРП по формулі Арреніуса

$$U = U_o \cdot \exp\left(-\frac{E_o}{R \cdot T}\right), \qquad (4)$$

де U_o – деякий коефіцієнт з розмірністю швидкості горіння, є частотним фактором, що характеризує зіткнення реагуючих молекул, мм/с; E_o – енергія активації для твердої фази; R – універсальна газова постійна; T – температура поверхні горіння.

В свою чергу, збільшення швидкості горіння призводить до збільшення тиску в КЗ за формулою

$$U(P) = U_1 P^{\nu}, \qquad (5)$$

де $\nu < 1.0$; P – тиск в камері згоряння; U_1 – константа, залежна від природи палива і початкової температури.

Збільшення швидкості горіння призводить до збільшення входу маси продуктів згоряння в КЗ. На думку пакистанських дослідників цей процес має періодичний характер по формулі [8]

$$\dot{m} = 66.3 + 22.1 \cdot sin(2\pi \cdot f \cdot t), \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с} \qquad (6),$$

де f – частота, а t – час, $\dot{m}$ -масова швидкість приходу продуктів згоряння в КЗ.

В результаті розрахунківвнутрішньо балістичних характеристик одного з твердопаливних двигунів було отримано частоту 66.37 Гц появи часток алюмінію на поверхні палива. При цьому послідовно розраховувались акустичні характеристики твердого ракет-ного палива. Річ у тому, що у твердих тілах поширюються і поздовжні та попе-речні хвилі, що активують випаровування перхлорату амонію (ПА) з поверхні ТРП і також збільшують швидкість горіння. З погляду викладеного в [3], дія поперечних хвиль представляється більш ефективною. Для цього необхідно забезпечити, амплітуду коливань, достатню для ефективного перебігу процесу горіння,що незначно змінюється в процесі роботи.Поперечні називаються ще зсувними, оскільки до формули швидкості звуку таких хвиль входить модуль зсуву.

$$c_t = \sqrt{\frac{G}{\rho_{mn}}} \tag{7}$$

де c_t −швидкість звуку для поперечних хвиль, м/с, G – модуль зсуву, Па [9], ρ_{mn} – в данномувипадку –щільність ТРП, відома з [7] для палива із вмістом алюмінію 19 вагових %. $\rho_{mn} = 1{,}74$ г/см^3.

У формулу для модуля зсуву входять дотичні напруги $G \sim F$, де F – сила поверхневої напруги. Уздовж поверхні палива в КЗ РДТП рухається потік газів продуктів згоряння пульсуючий з високою частотою. Процес руху продуктів згоряння вздовж поверхні, що горить, палива в камері РДТТ є нестабільним, тобто, таким, при якому всі параметри газового потоку в деякій довільній точці потоку змінюються з часом [10]. Пульсуючий потік продуктів згоряння вздовж поверхні палива – це наслідок коволюму газів і властивій йому зміни швидкостей звуку. Коволюм газів – змінний склад продуктів згоряння палива, що і є причиною змін швидкості звуку і повздовжніх коливань тиску з частотою більше $1{,}6\cdot10^5$ Гц.

Для палива модуль пружності (Юнга) відомий з [11] і звідти відомий коефіцієнт Пуассона. Слід можна розрахувати модуль зсуву палива на основі бутадієна та акрілової кислоти по формулі

$$\mathrm{G} = \frac{E}{2(1+\gamma)}, \tag{8},$$

де E – модуль Юнга, γ – коефіцієнт Пуассона.

Тоді $G_{mn} = \dfrac{85\cdot10^5}{2\cdot(1+0.47)} = 28.31\cdot10^5$ Па. Для органопластика $G_{on} = 2.0$ ГПа, $\rho_{on} = 1380$ кг/м^3.

Для розрахунку коефіцієнта відображення ультразвуку визначимо хвилеві опори тих середовищ, якими він проходить.За відсутності дисперсії швидкості звуку хвилевий опір не залежить від форми хвилі та визначається формулою:

$$Z = \rho \cdot c_{сер} \tag{9}$$

де Z – хвилевий опір, кг/(м^2·с), ρ – щільність, кг/м^3, $c_{сер}$ – швидкість звуку в середовищі, м/с, [9].

Для твердого палива $c_{\text{тп}} = \sqrt{\frac{28.31 \cdot 10^5}{1740}}$ =40.76 м/с, а для органопластика $c_{\text{оп}} = \sqrt{\frac{2.0 \cdot 10^9}{1380}} = 1203.85$ м/с.

Крім того, існує ще одна формула, що зв'язує коливальну швидкість зі звуковим тиском

$$\dot{\xi} = \Delta P / \mathrm{Z}_s \qquad (10),$$

де Z_s– питомий акустичний опір (акустична жорсткість); $\dot{\xi}$– коливальна швидкість часток середи; ΔР – збільшенння тиску в КЗ.

За цією формулою отримуємо такий самий результат, що й за формулою (9). Таким чином, акустична жорсткість – те й саме, що хвилевий опір.Відповідно, хвилеві опори твердого палива і органопластика будуть дорівнювати

$$Z_{\text{тп}} = 1740 \cdot 40{,}76 = 70926{,}8; Z_{\text{оп}} = 1380 \cdot 1203{,}85 = 1661313.$$

Коефіцієнти віддзеркалення та проходження будуть визначатися таким чином

$$S = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1}, \qquad (11),$$

де S – коефіцієнт віддзеркалення звукового тиску; Z_1 – хвилевий опір першої речовини, у якій поширюється звукова хвиля, кг/(м^{2}с); Z_2 – хвилевий опір другого середовища, в яке проходить звукова хвиля, кг/(м^{2}с).

Тоді, на кордоні палива і стінки кокона РДТП

$$S = \frac{1661313 - 70926.8}{1661313 + 70926.8} = 0.918.$$

$$D = \frac{2 \cdot Z_2}{Z_2 + Z_1}, \qquad (12),$$

де D – коефіцієнт проходження звукового тиску.

За формулою (12) отримуємо D = 1.91. Тобто можливе посилення звукового тиску при проходженні через кокон РД.Вочевидь це стосується невіддзеркаленої частини звукового тиску.Слід зазначити також, якщо й друге середовище акустично «м'якше», тобто $Z_1 > Z_2$, то при віддзеркаленні фаза хвилі змінюється на 180˚ [9].

Коефіцієнт пропускання енергії з одного середовища в інше визначається відношенням інтенсивності хвилі, що проходить в другу середу, до інтенсивності падаючої хвилі

$$\tau = \frac{4 \cdot Z_2 \cdot Z_1}{(Z_2 + Z_1)^2}. \qquad (13)$$

За цією формулою τ = 0.157.

З метою поліпшення аеродинамічних характеристик органопластиковий кокон РДТП зовні покривається тонким шаром алюмінію, що є корпусом ракети. Швидкість поперечноїхвилі для алюмінію відома з [12]

$$c_{ал} = 3130 \text{ м/с}$$

Хвилевий опір $Z_{ал}$ = 2700 кг/м^3 · $3130 м/с$ = 8451· 10^3 кг/м^2· с. Тоді, на кордоні алюмінію і стінки кокона РДТП за формулою (11) отримуємо S = 0.671 – коефіцієнт віддзеркалення. Коефіцієнт віддзеркалення малий.Коефіцієнт проходження звукового тиску визначаємо по формулі (12) D = 1.67.

Тобто можливе посилення звукового тиску при проходженні через оболонку РД. Вочевидь це стосується невіддзеркаленої частини звукового тиску.

Коефіцієнт пропускання енергії розраховуємо по формулі (13) τ = 0.549.

Невіддзеркалена частина звукового тиску умножується на коефіцієнт проходження звукового тиску і одержуємо коефіцієнт пропускання енергії.

Відображені на кордоні палива і стінки кокона РДТП звукові хвилі повертаються до поверхні ТРП. Коливальна швидкість часток палива визначається на основі формули (10)

$$\dot{\xi} = \Delta P / Z_s, \qquad (14),$$

де Z_s = $Z_{тп}$ = 70926.8 кг/м^2· с.

Як було показано в [13] граничні відхилення тиску, розходу і тяги РДТП можуть становити 5-8%. Використаємо пропорції пульсацій тиску в КЗ, як в експериментах Г. Глєбова [14]. І хоча ці експерименти проводились в калориметричній бомбі, будемо вважати, що аналогічна амплітуда коливань тиску має місце і в КЗ РДТП. Тобто ΔP = 13.0 атм. По формулі (14) $\dot{\xi}$ = 18.32 м/с

Амплітуду коливань часток твердого палива визначаємо за формулою

$$\xi = \frac{\dot{\xi}}{f}, \qquad (15),$$

де f – частота коливань.

Відомо, [15], що акустичні коливання тиску в КЗ РДТП характеризуються частотою 1.6·10^5 Гц при швидкості звуку 1000м/с. Тоді амплітуда коливань часток твердого палива $\xi = 114$ мкм.

В теоретичному розгляді вважається, що не паливо вигоряє і на його поверхні з`являються частки алюмінію, а навпаки- частки алюмінію рухаються в масі палива до його поверхні в системі координат, пов`язаній з поверхнею палива. Тверде паливо – сополімер бутадієна та акрілової кислоти має швидкість горіння 7.6 мм/с [7]. Тоді частота появлення часток алюмінію на поверхні палива за формулою (15) складе f = 66.37 Гц.

Тому у формулі (6) складові в правій частині мають різну природу. Пульсації тиску в кг/м^2 із частотою 66.3 Гц – вочевидь обумовлені суто акустичними процесами в камері згоряння і в ТРП, а другий член рівняння – додатковим входом маси продуктів згоряння в КЗ, зумовленим променистим теплообміном. Множник sin2π·f·t менше за одиницю. Зміна цього множника призводить до коливань амплітуди пульсацій тиску. Пакистанські дослідники у [8] також передбачали можливість появи другого члена в рівнянні (6) внаслідок горіння крапель алюмінію, але механізм цього впливу не був розкритий. Збільшення маси приходу газу продуктів згоряння в формулі (6) можливе не за рахунок змінення частоти акустичних коливань, а за рахунок прогріву більшої частини палива і збільшення масової швидкості випаровування ПА в процесі променистого теплообміну і, відповідно, збільшення частоти 22.1 Гц вдвічі. Ще одною причиною

цього явища може бути прискорена теплопередача по мірі вигоряння великої маси твердого палива, теплопровідність якого у 80-100 разів нижче ніж у сталі, і, відповідно – виникає більша швидкість випаровування перхлорату амонію і збільшується частота входу маси продуктів згоряння в КЗ.

Висновки. Таким чином, причиною коливань тиску в камері Р230 з частотою 22.1 Гц може бути випромінювання палаючих часток алюмінію визначеного діапазону розмірів. Усунення низькочастотних коливань тиску в камері Р230 можливе не змінами акустичних характеристик, а зміненням діапазону променистого теплообміну в КЗ РДТП. Розміри часток алюмінію в працюючому двигуні повинні бути такими, щоб ані в процесі вигоряння, ані в процесі агломерації не приймали розмірів напівхвилевих вібраторів електромагнітного теплового випромінювання інфрачервоного діапазону.

Література:

1. *Yves Fabignon, Jöel Dupays, Gérard Avalon, FrancoisVuillot, Nicolas Lupoglazoff, Grégoire Casalis, Michel Prévost*Instabilities and pressure oscillations in solid rocket motors // Aerospace Scienceand Technology. – 2003. – № 7. –P. 191–200. www.elsevier.com/locate/aescte
2. *Stany Gallierand Franck Godfroy*Aluminum combustion driven instabilitiesin solid rocket motors // Journal of propulsion and power. – 2009. – Vol. 25, № 2.
3. *Козин В.С.* Особенности горения твёрдых ракетных топлив с микродисперсным и наноалюминием // Физика аэродисперсных систем. – Одесса, ОНУ – 2019. – № 56. – С.91-97.
4. *Архипов В.А.* Нестационарные режимы горения конденсированных систем. / *В.А. Архипов, С.С. Бондарчук, А.С. Жуков* /Учебное пособие. – Томск, Издательский дом Томского государственного университета, 2017.
5. *Винницкий А. М., Волков В. Т., Волковицкий И. Г., Холодилов С. В.* Конструкция и отработка РДТТ – М.: Машиностроение, 1980. – 230 с.
6. *Де Лука, Л. Гальфетти, Ф. Северини, Л. Меда и др.* Горение смесевых твердых топлив с наноразмерным алюминием // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т. 41, № 6. – С. 80 – 93.
7. *Сарнер С.* Химия ракетных топлив: пер. с англ. / С. Сарнер. – М.: Мир, 1969. – 488 с.
8. *Bhutto, A.A.; Harijan, K.; Hussain, M.; Shah, S.F.; Kumar, L.* Numerical simulation of transient combustion and the acoustic environment of obstaclevortex-driven flow // Energies. – 2022. – Vol. 15. – P. 6079. https://doi.org/10.3390/en15166079.
9. *Левкин Д.* Ультразвук. Основы теории распространения ультразвуковых волн/ Д. Левкин. – ООО «Инженерные решения». – Режим доступу до бази даних: https://engineering-solutions.ru/ultrasound/theory/2012-2022.
10. *Виницкий А. М.* Ракетные двигатели на твердом топливе / А. М. Виницкий – М.: Машиностроение, 1973. – 348 с.
11. *Фахрутдинов И. Х.* Конструкция и проектирование ракетных двигателей твердого топлива / И. Х. Фахрутдинов, А. В. Котельников. – М.: Машино-

строение, 1987. – 324 с.
12. *Graham P. G., Hashmi M.S.J., Finbar Dolan, Garrett B. McGuinness* An acoustic fluid-structure simulation of a therapeutic ultrasound wire waveguide apparatus. II International conference on computational bioengineering p.14-16, 2005.
13. *Алемасов В. Е.* Теория ракетных двигателей / *В. Е. Алемасов, А. Ф. Дрегалин, А. П. Тишин.* – М.: Машиностроение, 1989. – 463 с.
14. *Высоцкая С.А.* Численное исследование вихревых структур и автоколебаний давления в ракетном двигателе твёрдого топлива с утопленным соплом: Диссертационная работа на соискание учёной степени кандидата технических наук. Казань: КАИ, 2017.
15. *Соркин Р. Е.* Теория внутрикамерных процессов в ракетных системах на твердом топливе. Внутренняя баллистика. – М.: Наука, 1983. – 288 с.

Kozin V.S.

About the possible cause of pressure pulsations in the combustion chamber of the P230 solid-fuel accelerator of the Ariane-5 rocket

SUMMARY

The causes of pressure pulsations in the combustion chamber of the solid-fuel booster of the "Arian-5" rocket have been hypothesized. The assumption is that the burning drops of red-hot aluminum are a source of thermal radiation, the radiation temperature of which is proportional to the activation energy of the evaporation of the oxidizer - ammonium perchlorate, and this causes an increased burning rate of solid rocket fuel and the appearance of pressure pulsations in the combustion chamber. The results of calculations by French and Pakistani researchers are analyzed and compared with the author's calculations. As a result of the author's calculations, it was shown that the dimensions of aluminum drops can be the dimensions of half-wave vibrators - antennas of infrared radiation. In the process of burning, there is a rapid and continuous change in their wavelength and activation energy of perchlorate evaporation.

Key words: *radiant heat exchange, pressure pulsations, combustion rate instability, evaporation activation energy.*

Фізика аеродисперсних систем. – 2023. – № 61. – С.124-130

УДК 536.46

Орловська С.Г.

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

Дослідження впливу зовнішнього тепло- і масообміну на особливості горіння і згасання газозависів вуглецевих частинок

В роботі вивчено закономірності впливу тепло- та масообміну газозависів вуглецевих частинок із зовнішнім газовим середовищем на процеси займання, горіння і затухання при різних масових концентраціях вуглецевого палива. Розглядається монодисперсний газозавис вуглецевих частинок, що знаходиться в нагрітому до високої температури газі, який містить окислювач. Внаслідок проведеного фізико-математичного моделювання визначено наступні характеристики високотемпературних процесів: період індукції, час горіння та час повного перетворення частинок, критичні параметри займання та згасання частинок. Проаналізовано вплив на ці характеристики початкового діаметра частинок, масової концентрації та температури оточуючого газу. Встановлено, що зовнішній тепломасообмін незначно впливає на період індукції та критичні параметри займання газозависів, але достатньо сильно позначається на характеристиках процесів горіння і згасання. Доведено існування верхньої межі за концентраціями палива та діаметрами частинок, за яких не спостерігається повного згоряння газозависів в умовах відсутності зовнішнього масообміну. Знайдено інтервали масових концентрацій для яких здійснюється повне перетворення вуглецевого палива, що використовується у вигляді газозависів. Показано, що для відкритих газозависів область масових концентрацій, де спостерігається повне перетворення частинок, розширюється убік великих значень. Діаметри частинок, що характеризують згасання газозависів, з урахуванням зовнішнього масопереносу менше, в результаті більшого надходження кисню до об'єму газозавису.

Ключові слова: *тепломасообмін, займання, горіння, згасання, вуглецеві частинки, газозависи.*

Одним із видів викопного палива, яке широко використовується в паливній енергетиці, є вугілля. За рахунок його подрібнення, воно легше займається і краще горить, крім того має велику теплоту виділення. Дослідження високотемпературного тепломасообміну та хімічного перетворення диспергованого палива у вигляді газозависів є актуальними для розробок екологічно чистих та безвідходних технологій їх спалювання в енергетичних устроях. Розробка раціональних методів використання вугільного палива, вирішення задач пожежобезпеки в шахтах та виробництві базується на вивченні закономірностей їх займання, горіння та згасання за різних режимів тепломасообміну. На сьогодні активно розроблюються фізико-математичні моделі горіння сумішей частинок вугільного пилу з повітрям та пропано-повітряними сумішами в різних реакційних об'ємах при різних масових концентраціях пилу та концентраціях окислювача [1-6]. Але питання щодо ролі зовнішнього тепломасообміну в процесах горіння та згасання газозависів детально не розглядається.

Мета даної роботи – на основі проведення фізико-математичного моделювання вивчити вплив зовнішнього тепло- та масообміну газозависів з навко-

DOI: 10.18524/0367-1631.2023.61.292232

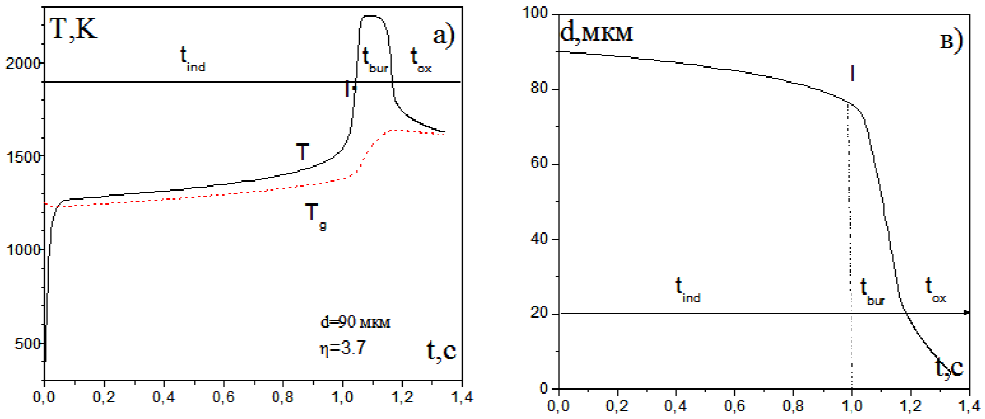


Рис. 1. Залежності температури та діаметра частинки від часу для початкового діаметру d_b=90 мкм, масової концентрації палива C_m=0,014 кг/м^3, температури оточуючого газу $T_{g\infty}$=1250 K.

лишнім середовищем на характеристики займання і горіння (період індукції, час, температуру горіння) та повноту згоряння диспергованого вуглецевого палива в залежності від його масової концентрації, зміна якої відбувається за рахунок початкового діаметру частинок.

Високотемпературний тепломасообмін і кінетика окислення газозависів вуглецевих частинок описуються диференційними рівняннями, які задають зміну їх температури, маси, температури газу, що містить окисник та концентрації окисника в газі [7, 8]. З урахуванням тепломасообміну поверхні газозавису з навколишнім газовим середовищем визначимо газозавис таким, що є відкритим, без урахування - закритим. Відкриті газозависи спостерігаються, наприклад, при вибухах вугільного пилу в шахтах, коли в газовому середовищі виникає хмара горючих частинок. Також можна впроваджувати відкриті газозависи в камерах згоряння енергетичних устроїв, забезпечуючи вільний доступ кисню до реагуючого об'єму.

По результатам фізико-математичного моделювання задачі [7, 8] проведемо аналіз впливу зовнішнього масо-і теплообміну на характеристики займання, горіння та згасання монодисперсного газозавису вуглецевих частинок при різних масових концентраціях.

Реакційна здатність газозавису залежить від коефіцієнта надлишку окислювача [9, 10] в газовому середовищі, який, в свою чергу, залежить від масової концентрації вуглецевого палива. Масова концентрація визначається діаметром частинок d та їх чисельною концентрацією C_N в об’ємі газозавису: $C_m = \frac{1}{6}\pi d^3 \rho C_N$, (ρ – густина вуглецевої частинки).

На рис.1 представлені часові залежності температури (T) і діаметра (d) частинок газозавису в процесі займання, горіння та згасання для масової концентрації палива C_m=0.014 кг/м^3 та коефіцієнта надлишку кисню в повітрі η = 3.7. Точка I на рис.1 – момент займання частинки за час, що дорівнює періоду індукції (t_{ind}) [11]. На стадії горіння (t_{bur}) відбувається основне зменшення діаметру частинки. Остання низькотемпературна стадія – доокислення частинки тривалістю t_{ox} протікає у кінетичному режимі та характеризується повільним змен-

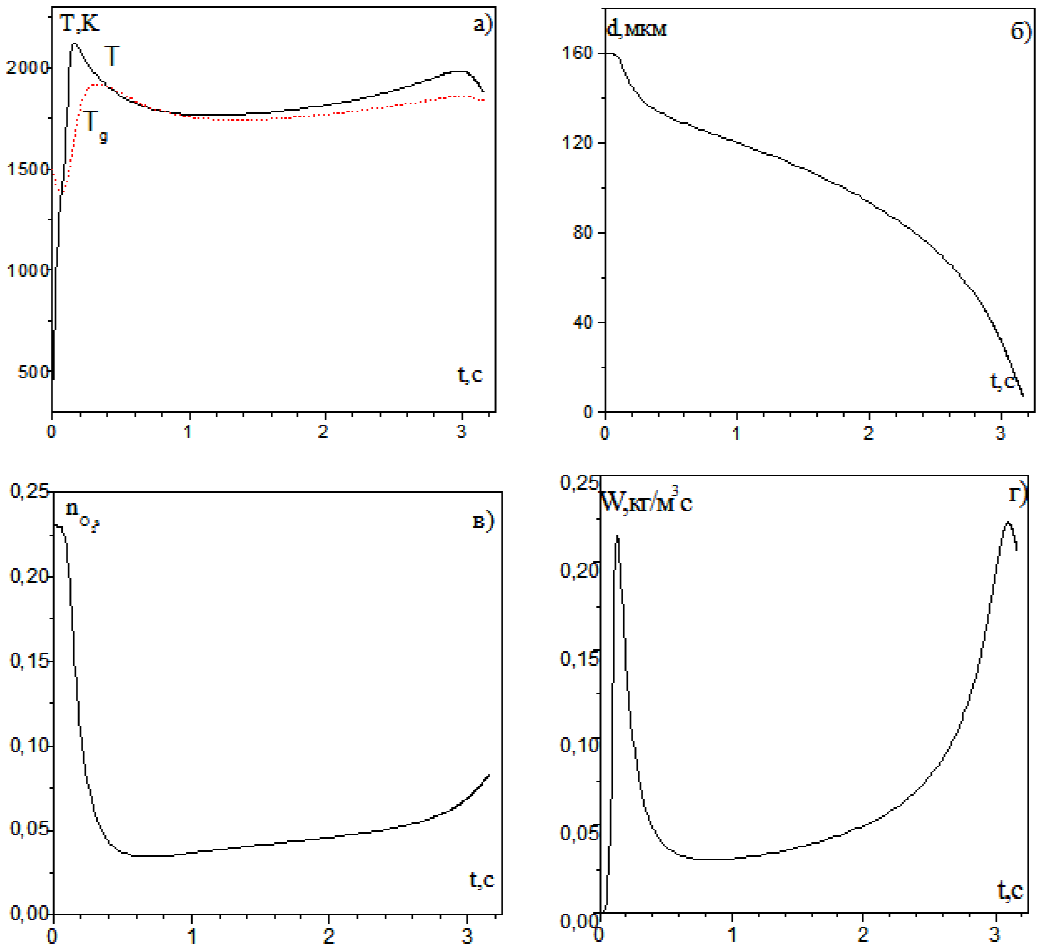


Рис.2. Часові залежності $T, d, n_{O_2,s}, W$ для щільного газозавису частинок з урахуванням зовнішнього масообміну з навколишнім середовищем. d_b = 160 мкм, C_m=0.06 кг/м^3, $T_{g\infty} = 1500$ К.

шенням її температури і діаметра. Час повного перетворення частинки t_{full} включає час горіння і час доокислення частинки до нуля, що відраховується після моменту її згасання: $t_{full} = t_{bur} + t_{ox}$, (рис.1). Зі збільшенням масової концентрації палива в газозависі тривалість стадії доокислення зростає, що визначається зменшенням температури частинок та концентрації кисню біля їх поверхні після моменту згасання.

На рис.2 представлені часові залежності температури, діаметра частинки, концентрації кисню $n_{O_2,s}$ та швидкості хімічного реагування W на поверхні частинки для щільного газозавису з урахуванням зовнішнього масо-і теплообміну. На стадії займання концентрація кисню різко зменшується (рис.2,в). Потім спостерігається двостадійний режим горіння. На першій стадії діаметр частинки змінюється з великою швидкістю, а потім відбувається гальмування швидкості хімічної реакції внаслідок зменшення концентрації окислювача. Високотемпературна стадія протікає у перехідному режимі досить тривалий час. При цьому, внаслідок зменшення діаметра та збільшення концентрації кисню на поверхні частинки, швидкість хімічних перетворень знову зростає (рис.2 г). До кінця високотемпературної стадії збільшується також і коефіцієнт надлишку кисню.

Температура горіння зростає і досягає вдруге максимального значення. Високотемпературний режим завершується виродженим режимом згасання, в якому частинки, що вже досягли досить малого діаметра, доокислюються. Таким чином, з урахуванням зовнішнього масообміну спостерігаються, хоч і досить тривалі, але фіксовані часи повного перетворення частинок.

У разі закритого газозавису кисень в об'ємі незабаром вигоряє. Хімічна реакція на поверхні частинок протікає в кінетичному режимі, та згодом згасає. Частинки щільних газозависів за таких режимів масообміну згасають при діаметрі, близькому до початкового.

Періоди індукції відкритих і закритих газозависів відрізняються незначно. Критичні діаметри та масові концентрації частинок, що характеризують займання газозависів з урахуванням і без урахування зовнішнього масообміну при $T_{g\infty}$=1250 К мають наступні близькі значення: відкриті газозависи: d_I =82 мкм, C_{mI}=0.008 кг/м^3; закриті газозависи: d_I =78 мкм, C_{mI}=0.007 кг/м^3.

Значно більший вплив зовнішнього масо-і теплообміну на часи повного

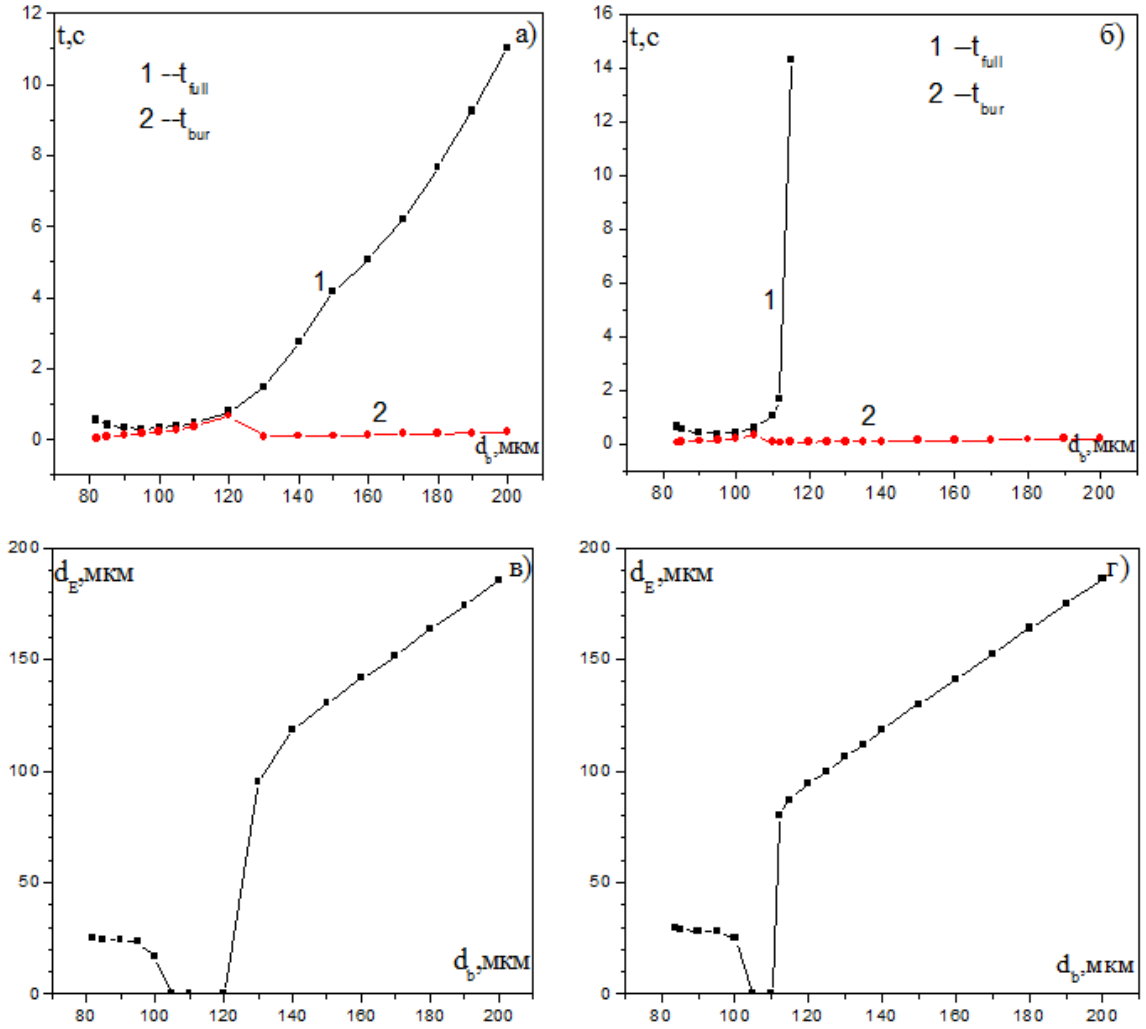


Рис.3. Залежність часу горіння t_{bur}, часу повного перетворення t_{full} і критичного діаметра d_E, що характеризує згасання частинок, від їх початкового діаметра. $T_{g\infty}$ = 1250 К. а, в) – з урахуванням зовнішнього тепломасообміну; б, г) – без врахування.

перетворення частинок і критичний діаметр, що визначає їх згасання.

На рис.3 порівнюються час горіння і час повного перетворення (згоряння) частинок для випадків відкритих і закритих газозависів, а також залежності критичного діаметра частинок при згасанні від їх початкового діаметра.

Видно, що існує така область початкових діаметрів частинок і, відповідно, масових концентрацій, за яких газозависи згоряють практично повністю. У цьому інтервалі діаметрів часи горіння та повного перетворення частинок практично збігаються. Для зазначених інтервалів початкових діаметрів момент згасання частинок є виродженим. На залежностях $\mathrm{d}T/\mathrm{d}t(t)$ мінімум, що характеризує згасання [7], слабко виражений. Відповідно на залежностях $d(t)$ відсутній характерний злам, що визначає стрибкоподібний перехід хімічних реакцій до низькотемпературного режиму протікання. При вироджених режимах згасання спостерігаються малі часи доокислення частинок (практично до нуля).

Тривалість часу повного перетворення частинок за таких режимів є мінімальним. Подальше збільшення початкового діаметра призводить до зростання критичного діаметра, який характеризує згасання (рис.3, г), зменшення часу горіння і істотного зростання часу повного перетворення. Ці явища пов'язані зі зменшенням концентрації кисню в об’ємі газозавису, і, отже, на поверхні частинки, зі зростанням масової концентрації палива. В умовах нестачі кисню частинки горять недовго і згасають при великих діаметрах. Надалі починається тривала стадія доокислення у кінетичному режимі, що призводить до зростання часу повного перетворення.

На залежностях часу повного перетворення частинок від початкового діаметра (відповідно масової концентрації (рис.4)) спостерігається мінімум, який пояснюється зростанням тепловтрат молекулярно-конвективним шляхом зі зменшенням діаметра (ліва частина залежності $t_{full}(d_b)$). Стадія доокислення частинок, розміри яких лежать поблизу критичного діаметра займання (початок інтервалу d_b [7]), протікає у глибоко кінетичному режимі. Отже, низькотемпературний тепловий режим частинок та його тривалість t_{ox} визначаються переважно теплообміном з газом. Зі зменшенням діаметра ростуть тепловтрати від частинок, що призводить до збільшення часу повного перетворення в області малих розмірів (масових концентрацій) частинок.

Для закритих газозависів спостерігається різке збільшення часу повного перетворення зі зростанням масової концентрації палива (рис.4 а, крива 1). Видно, що існує така гранична масова концентрація і, відповідно, граничний великий діаметр частинки, вище яких повного згоряння закритих газозависів не відбувається. Для відкритих газозависів (рис.4а, крива 2) існують, хоча і тривалі, але кінцеві часи повного перетворення частинок для всієї області розглянутих масових концентрацій. Різке збільшення t_{full} у відсутності зовнішнього масообміну пов'язане з вигоранням кисню в об’ємі газозавису на стадії займання і згасанням, в результаті цього, хімічних реакцій на поверхні частинки.

Із рис.4 б випливає, що для відкритих газозависів область масових концентрацій, де спостерігається повне перетворення частинок, розширюється убік великих значень. Діаметри частинок, що характеризують згасання газозависів, з

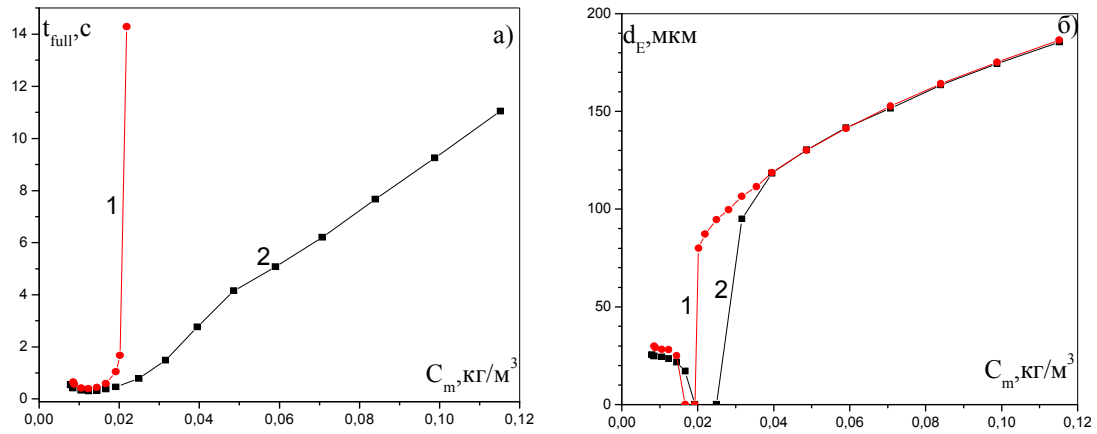


Рис.4. Залежність часу повного перетворення і критичного діаметра d_E від масової концентрації палива в газозависі при $T_{g\infty}$=1250 К. 1 – без урахування зовнішнього тепломасообміну; 2 – з урахуванням.

урахуванням зовнішнього масопереносу менше в результаті більшого надходження кисню.

У разі підвищення температури навколишнього газу до $T_{g\infty}$ = 1500К інтервал масових концентрацій, у якому спостерігається повне перетворення частинок палива, розширюється майже 2 рази. У цьому інтервалі часи t_{bur} і t_{full} практично збігаються. Значення граничних концентрацій, вище яких займання закритих газозависів не відбувається, для випадків $T_{g\infty}$ =1250 і 1500 К відрізняються незначно.

Висновки. Таким чином, внаслідок проведених досліджень доведено значний вплив зовнішнього тепломасообміну на характеристики горіння і згасання газозависів. Встановлено існування верхньої межі за концентраціями палива та діаметрами частинок, за яких не спостерігається повного згоряння газозависів в умовах відсутності зовнішнього масообміну. Знайдено, що для відкритих газозависів інтервал масових концентрацій, за яких спостерігається найбільш повне згоряння частинок, розширюється майже в 2 рази в бік більших значень концентрацій.

Література

1. *Liu T., Wang N., Sun R., Cai Z., Tian W. and Jia R.* Flame propagation and CO/CO2 generation characteristics of lignite dust explosion in horizontal pipeline// International Journal of Low-Carbon Technologies. – 2021. – Vol.16. – P. 1–7.
2. *Moiseeva K. M., Krainov A. Yu. and Kantarbaeva A.* Numerical determination of the combustion rate of a gas suspension of coal dust in a propane-air mixture//Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 2057. – P.012065 .
3. *Shi Xueqiang* Numerical simulation on response characteristics of coal ignition under the disturbance of fluctuating heat// Combust. Flame. – 2021. – Vol. 237. – P. 111870.
4. *Shi Xueqiang* Effects of thermal boundary conditions on spontaneous combustion of coal under temperature-programmed conditions // Fuel. – 2021. – Vol. 295. – P. 120591.
5. *Moiseeva K. M., Krainov A. Yu., Goloskokov S. I., Sazonov M. S., Lukashov O. Yu.* Experimental and theoretical study of combustion of a coal dust particle–air mixture in a

closed spherical volume // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2023. – Vol. 59, №4. – P.479 – 487.
6. *Lei Ch., Shi X., Jiang L., Deng C., Nian J., Gao Ya* Study on the effect of external air supply and temperature control on coal spontaneous combustion characteristics // Sustainability. – 2023. – № 10. – P. 8286.
7. *Орловська С.Г.* Вплив колективного ефекту на характеристики високотемпературного тепломасообміну сукупностей поруватих вуглецевих частинок // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т.12, №2. – С. 490 - 499.
8. *Orlovskaya S.G., Kalinchak V.V., Zuy O.N., Mandel O.V., Kachan S.V.*Heatandmass transfer andcriticalphenomenasinthegas mixtures of carbon particles // Ukr. J. Phys. – 2011. –Т.56, №12. – С.1305-1311.
9. Основы практической теории горения / Под ред. *В.В.Померанцева*.- Л.: Энергоатомиздат, 1986. - 312с.
10. *Головина Е.С.* Высокотемпературное горение и газификация углерода.- М.:Энергоатомиздат,1983. – 173 с.
11. *Орловская С.Г., Зуй О.Н., Лисянская М.В.* Воспламенение и горение газовзвесей углеродных частиц при различных температурах // Промышленная теплотехника. – 2017. – Т. 39, № 5. – С. 97-102.

Orlovska S.G.

Study of the influence of external heat and mass exchange on the features of combustion and extinction of gas suspensions of carbon particles

SUMMARY

In the work, the regularities of the influence of heat and mass exchange of gas suspensions of carbon particles with the external gas environment on the processes of ignition, burning and quenching at different mass concentrations of carbon fuel are studied. A monodisperse gas suspension of carbon particles located in a gas heated to a high temperature, which contains an oxidant, is considered. As a result of the conducted physical and mathematical modeling, the following characteristics of high-temperature processes were determined: induction period, burning time and time of complete transformation of particles, critical parameters of ignition and extinction of particles. The influence on these characteristics of the initial particle diameter, mass concentration and temperature of the surrounding gas was analyzed. It was found that the external heat and mass exchange has a slight effect on the induction period and critical parameters of the ignition of gas suspensions, but it has a sufficiently strong effect on the characteristics of the combustion and extinguishing processes. The existence of an upper limit for fuel concentrations and particle diameters at which complete combustion of gas suspensions is not observed in the absence of external mass transfer is proved. Ranges of mass concentrations were found for which complete conversion of carbon fuel burning in the form of gas suspensions is carried out. It is shown that for open gas suspensions, the range of mass concentrations, where complete transformation of particles is observed, expands to the side of large values. The diameters of the particles characterizing the quenching of gas suspensions, taking into account the external mass transfer, are smaller, as a result of a greater supply of oxygen to the volume of the gas suspension.

***Key words**: heat and mass transfer, ignition, combustion, extinction, carbon particles, gas suspensions.*

Фізика аеродисперсних систем. – 2023. – № 61. – С.131-141

ЕЛЕКТРОФІЗИКА

УДК: 533.9, 524.1

***Doikov D.M.*[1]*,Doikov M.D.*[2]**

1 Odessa National Maritime University, dmitro.doikov@mail.bg
2 Plovdiv University Paisii Hilendarski, Bulgaria, marik.doikov@gmail.com

Positron spectroscopy of γ-flashes in the earth atmoshear

The registration of the fast thermonuclear transformation in Earth's atmosphere is considered. One of them is γ-flashes from thunder lightning. The atmospheric chemical composition and bound conditions in the thunder lightning plasma tubes were associated with thermonuclear transformation. Nuclear reaction channel cross-sections were selected for the calculation of the γ-ray spectra. It was found that under existing conditions the γ-spectrum is formed due to the formation of unstable proton-excess nuclei with their further decay. It has been shown that electron-atom collisions are important and only initiate the formation of proton and fully ionized He (after sufficient acceleration, we call them α-particles) current flows. In this case, protons and α-particles initiate nuclear transformation after collisions with atmospheric He, C, N, O, and Ne atoms. The time scale of γ-fluorescence is estimated and related to observation with traditional γ-ray detectors. Separately calculated contribution of pollution admixturefrom dust into γ-spectra.

Keywords: *ionosphere plasma, plasma with CDP inlighting current tubes, local electrical field Earth atmospheres, γ-flash.*

1. Introduction. Five years ago, in 2017 near Japan's atomic station accidentally has been registries shot γ- flash by lightning. In previous periods these devices detected only integral flows of the γ-rays. The installation of high-resolution spectrographs made it possible to closely monitor the technology of nuclear energy production. In this case, the main range of their energies belongs to the interval 0.1 - 150 MeV. In modern nuclear physics, his name is "soft" γ-rays. However, γ-flash mainly were in the left wing of the marked range, where the accuracy of recording the γ-spectrum is low. The time resolution of the detectors did not allow us to trace the dynamics of the process. It became clear that lightning had to be investigated with high-speed soft γ-range detectors. In this paper, we will present the parameters of the detectors we are developing and the physical phenomena that lead to the formation of nuclear transformation processes in the lightning current column. In [1,2] has been proposed positron spectroscopy of the fast processes in the astrophysical systems which contain cool, low-temperature plasma in an expanded blast wave envelope after a supernovae explosion in 1987 (SN 1987A). Unstable isotope decays inject positrons into cool gas and initiate annihilation with the formation of the γ-quants with energy E_γ ($E_\gamma = 0{,}511 MeV$)

The registration of this and accompanying quants allows you to accurately identify the channel of nuclear transformations, to estimate the time frame of fast processes. Detectors from Japan's atomic station registered annihilation quants. The ab-

DOI:10.18524/0367-1631.2023.61.290221

sence of such measurements in the past can only mean the low sensitivity of the detectors. The study of lightning is of interdisciplinary importance and combines the possibility of studying the unique conditions of atmospheric plasma. The three-hundred-year history of his study made it possible to create a general physical picture of the process of formation of a strong lightning electric discharge [3]. The region of a strong field exists only at the channel head, and in the length of created plasma behind the head, it is incomparably weaker. The local strength electrical field in upper point is $E \approx (1-3) \cdot 10^6 V/m$. The free path length in the channel head is $l \approx 2{,}9 \cdot 10^{-6} m$. In these condition electrons accelerate to relativistic energies and initiate full ionization of the atmospheric gas. In this case, electrons cannot directly create γ-quants. To start nuclear transformations, high-energy protons, and helium nuclei are needed only after impact electron ionization. The very fact of the formation of γ-quanta confirms the formation of high-energy protons and helium nuclei. In section 2 we consider possible canals of the nuclear transformation in the frame of the existing chemical composition and energies of the electrical field. Section 3 are presented γ-spectra from lightning electric discharge formed by the cumulative result of all channels of nuclear transformations. The main results of these sections are the final structure of γ-spectra, and time intervals for his formation. After nuclear collisions, the possible interval of the γ-ray energies is (0,1 – 10) MeV. At present time has been registered annihilation line

2. The possible nuclear processes in the lightning channel head.

2.1 Proton projectivity. The mean time $\langle t \rangle$ between projective protons and atmospheric molecules collisions is $\langle t \rangle_p \approx 0{,}14 \cdot 10^{-10} s$ and α- particles is $\langle t \rangle_p \approx 0{,}56 \cdot 10^{-10} s$. Partial velocities are is in power$\langle v \rangle_p \approx 2 \cdot \langle v \rangle_a \approx 10^4 m/s$. The necessary velocities for nuclear transportations are in power $\langle v \rangle_p \approx 3{,}46 \cdot 10^7 m/s$, $\langle v \rangle_\alpha \approx 1{,}73 \cdot 10^7 m/s$ Then in the lightning channel head full distances of proton and α-particle consists 100-200 m. Mean lightning channel length is L ≈1000 m from observation. This is γ-ray formatıon point in the lightnings current tube. The variety of forms of lightning suggests that there is a similar variety of boundary conditions for their formation. For this, it is necessary to carry out a separate analysis, which is beyond the scope of this article. After collision ionization between electrons, atoms and molecules begins movement of protons and helium nuclear. Proton and α-particle collisions with He, C, N, O, Na, Ar, Ne atoms how source of the observed γ-ray ın lightnings will consider in this chapter. The cross section of collisions of the energetic proton and α-particles with atoms of Earth atmosphere present possibility of γ-ray spectra. detailed data on the structure of possible γ-radiation make it possible to quantify the spectroscopic features of the considered physical system. The choice of channels for nuclear transformations will be divided into channels with the participation of protons and α-particles presented in formula (1). The cross sections are in mbn ($10^{-27} cm^2$) and selected from [8].

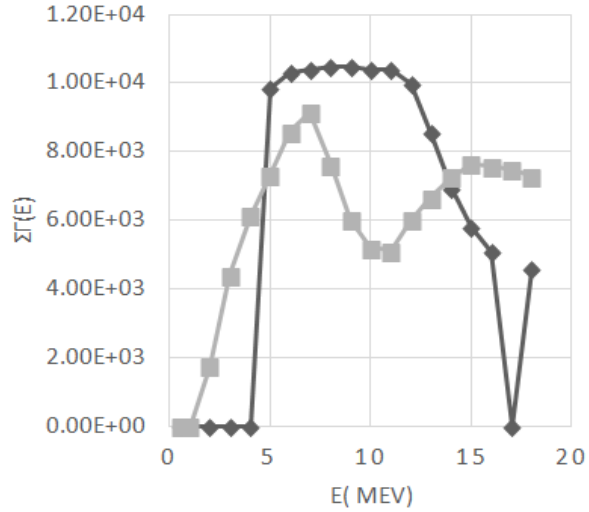


Fig.1 Cross section ΣΓ(E) of γ-emission ♦ - p+$^{12}_{6}C$-->γ +..., ■ - p+$^{13}_{6}C$-->γ +...

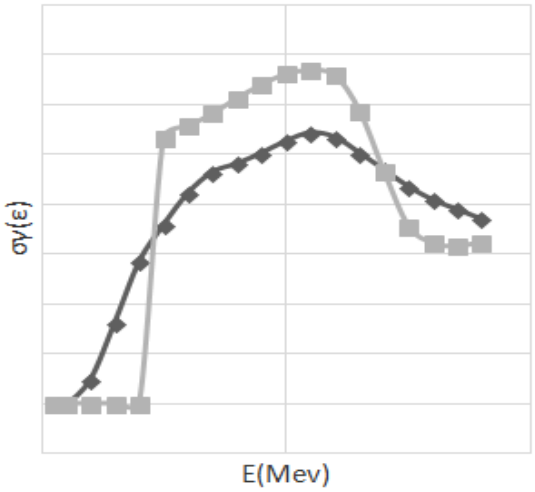


Fig.2 Cross section ΣΓ(E) of γ-emission ♦ - p+$^{14}_{7}N$-->γ +..., ■ - p+$^{16}_{8}O$-->γ +...

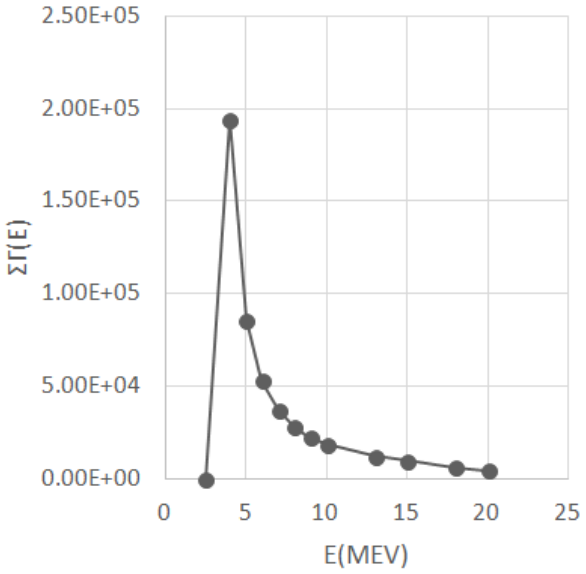


Fig.3 Cross section ΣΓ(E) of γ-emission p+$^{4}_{2}He$-->γ +...

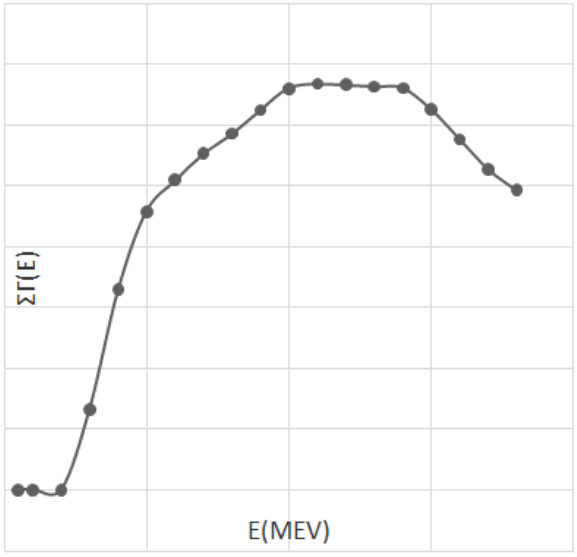


Fig.4 Cross section ΣΓ(E) of γ-emissionp+$^{23}_{11}Na$-->γ +...

$$\begin{cases} p + {}^{12}_{6}C \rightarrow {}^{12}_{6}C^{*} \rightarrow \gamma + {}^{12}_{6}C + \cdots \\ p + {}^{13}_{6}C \rightarrow {}^{13}_{6}C^{*} \rightarrow \gamma + {}^{13}_{6}C + \cdots \\ p + {}^{14}_{7}N \rightarrow {}^{14}_{7}N^{*} \rightarrow \gamma + {}^{14}_{7}N + \cdots \\ p + {}^{16}_{8}O \rightarrow {}^{12}_{6}C^{*} \rightarrow \gamma + {}^{12}_{6}C + \cdots \\ p + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{4}_{2}He^{*} \rightarrow \gamma + {}^{4}_{2}He + \cdots \\ p + {}^{23}_{11}Na \rightarrow {}^{23}_{11}Na^{*} \rightarrow \gamma + {}^{23}_{11}Na + \cdots \end{cases} \quad (1)$$

Presented in Fig.1 – Fig.3 allow us to conclude the total cross sections for γ-radiation of proton – atoms collisions. The main contribution from targets nucleus in Earth atmosphere produce from $^{13}_{6}C, ^{14}_{7}N \; and \; ^{4}_{2}He$. The chemical composition of elements in Table 1 shows that these elements are importance for γ-spectroscopy of the lightnings.

Table 1. Gas composition in Earth's atmosphere.

Gas	The volume concertation %	Molar mass in a. m. u
N_2	78.084	28.0134
O_2	20.9476	31.9988
Ar	0.934	39.948
CO_2	0.0314	44.00995
Ne	0.001818	20.179
He	0.000524	4.0026
H_2O	0.1(clouds)	18.01528

2.2 Alfa-particle projectivity. Table 1 shows the volume concertation of He. Despite the low concentration, the formation and acceleration of its ions play an important role in the formation of impact-induced γ-radiation [8]. Average acceleration distances are much higher. They have large ionization losses and lower accelerations. Therefore, the localization of the formation zone of the induced γ-quanta is lower along the lightning trunk. As will be seen from the graphs below, γ-radiation induced by α-particles has characteristic spectra and allows for quantitative analysis of the lightning current shaft. We will present spectroscopy properties in the next nuclear transformation reaction. As in the previous section, decay products that are not important for the topic of this article are shown as ellipsis. In presented in the series of nuclear canals (2) The collisions energies of the α-particles are well for projectivity. The geographical localization of thunderclouds imposes changes in the physical conditions for the formation of lightning. This circumstance determines our interest in the collision of protons and α-particles by Na and Cl atoms. The zone of the first registration of γ-bursts from lightning lay near the coastal zone. The detectors themselves were intended for γ-monitoring of nuclear power plants.

$$\begin{cases} \alpha + {}^{12}_{6}C \rightarrow {}^{12}_{6}C^{*} \rightarrow \gamma + {}^{12}_{6}C + \cdots \\ \alpha + {}^{13}_{6}C \rightarrow {}^{13}_{6}C^{*} \rightarrow \gamma + {}^{13}_{6}C + \cdots \\ \alpha + {}^{14}_{7}N \rightarrow {}^{14}_{7}N^{*} \rightarrow \gamma + {}^{14}_{7}N + \cdots \\ \alpha + {}^{16}_{8}O \rightarrow {}^{12}_{6}C^{*} \rightarrow \gamma + {}^{12}_{6}C + \cdots \\ \alpha + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{4}_{2}He^{*} \rightarrow \gamma + {}^{4}_{2}He + \cdots \\ \alpha + {}^{23}_{11}Na \rightarrow {}^{23}_{11}Na^{*} \rightarrow \gamma + {}^{23}_{11}Na + \cdots \\ \alpha + {}^{36}_{18}Ar \rightarrow {}^{36}_{18}Ar^{*} \rightarrow \gamma + {}^{36}_{18}Ar + \cdots \end{cases} \quad (2)$$

The presented total cross-section in Fig.1–Fig.9 shows the full picture of the induced γ-ray spectra selected from [8]. In the next section, we will present the cross sections for neutron spalling (or evaporation) reactions as a result of the noted collisions of protons and α-particles. The total effect of all the presented channels leads to the formation of the background γ-spectrum necessary for quantitative analysis. Against this background, in 2017, the detectors registered the positron emission line of positron-electron annihilation. In this case, we have the necessary testing of the proton-excess nuclear formation.

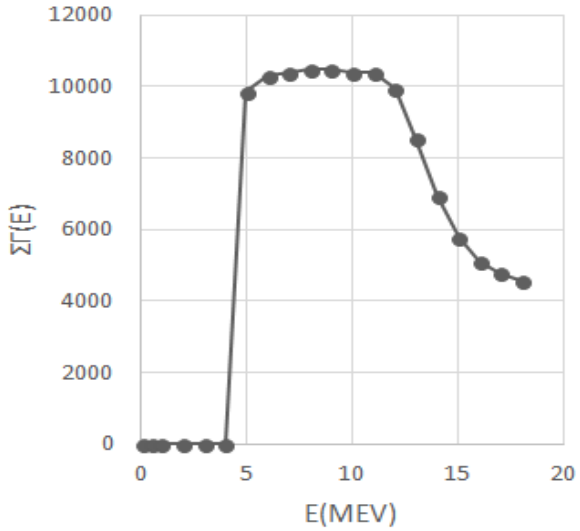


Fig.5 ΣΓ(E) of γ-emission α+$^{4}_{2}He$-->γ +...

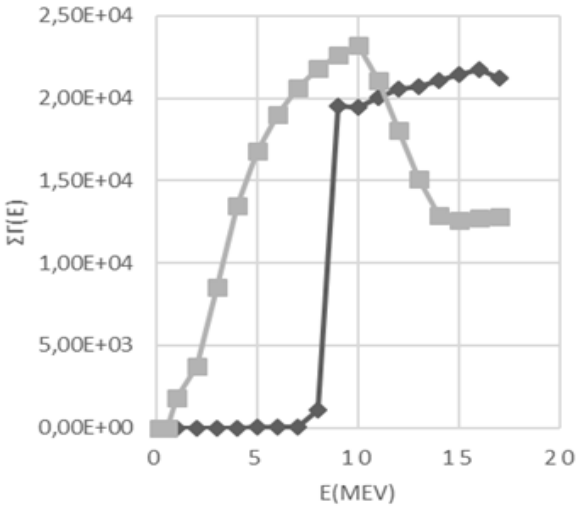


Fig.6 Cross section ΣΓ(E) of γ-emission ♦ - α+$^{12}_{6}C$-->γ +..., ■ - α+$^{13}_{6}C$-->γ +...

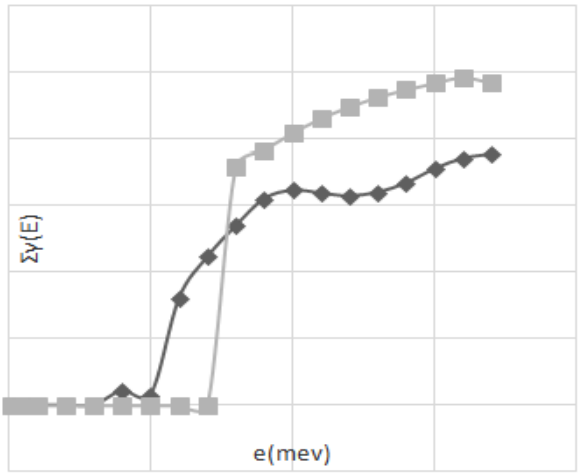


Fig.7 Cross section ΣΓ(E) of γ-emission. ♦ - α+$^{14}_{7}N$-->γ +..., ■ - α+$^{16}_{7}O$-->γ +...

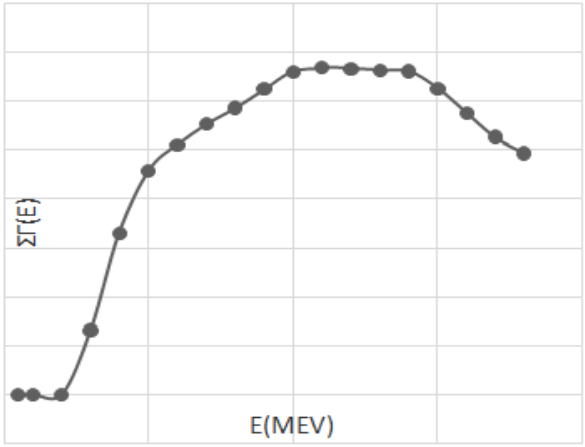


Fig.8 Cross section ΣΓ(E) of γ-emission α+$^{23}_{11}Na$-->γ +...,

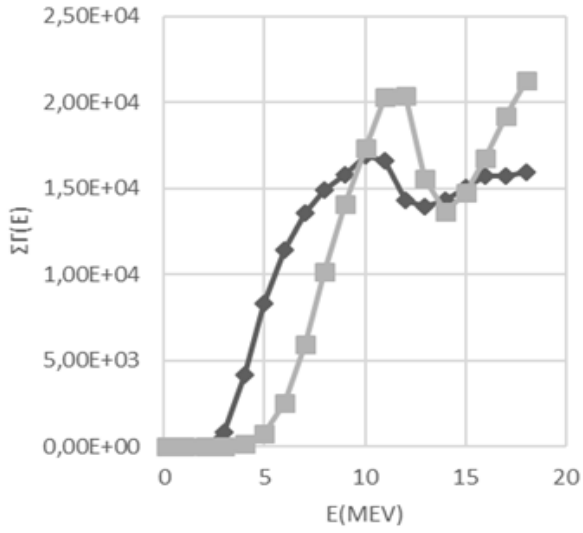


Fig.9 Cross section ΣΓ(E) of γ-emission♦ - p+$^{36}_{18}Ar$-->γ +..., ■ - α+$^{36}_{18}Ar$-->γ +...

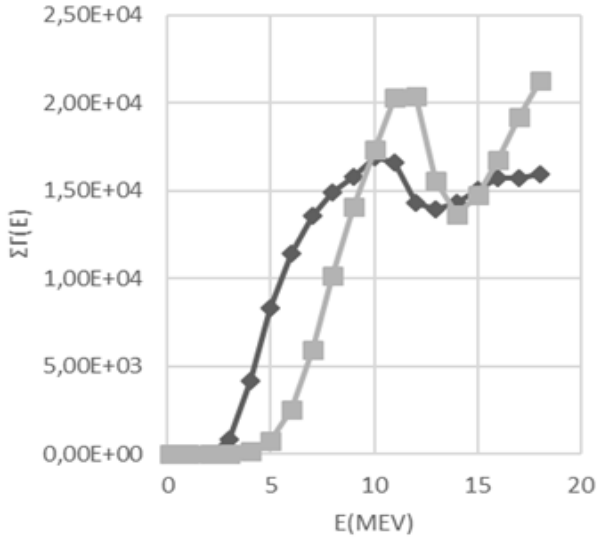


Fig.10 Cross section ΣΓ(E) of n-emissionα+$^{14}_{7}N$-->α+n +$^{13}_{7}N$..., $^{13}_{7}N \rightarrow {}^{13}_{7}C + e^{+}$

2.3 Positron Formation in Lighting. One of the protons and α-particle impact channels of nuclear transformations is the formation of proton excess atoms. Mainly these nuclei decay with positron emission.

The reaction link $\alpha+{}^{14}_{7}N$-->α+n $+{}^{13}_{7}N$..., ${}^{13}_{7}N \rightarrow {}^{13}_{7}C + e^{+}$ shows only the trace nature of the production of positrons. The half-life of ${}^{13}_{7}N$ is 10 minutes. The threshold energies of other nuclear reactions of similar isotopes lie far from the energies of the electric field of lightning, located in the range of 0.1-10.0 MeV in Fig.1-Fig.9. The very fact of the establishment of electron and positron annihilation lines already allows us to establish that protons and α-particles should have a lower energy threshold of 7-10 MeV. The evolutionary structure of the γ spectrum is as follows. The time-life of the γ-flayer is 200 μs. At this time luminosity of the annihilation 0.511MeV line increased during the half-lifetime (10 min). After this time observe his degradation. To ensure the completeness of information, the time intervals for retrieval of information should be 10^5 records in 1 sec. from each layer of the detector.

3. Detection of the lighting flash. Physical aspects. For calibration of the fast γ-ray spectrograph, it is necessary to carry out its preliminary calibration in various operating modes. The previous sections present the emission characteristics of various elements from Table 1. The main glow of lightning is occurring in the short-wavelength part of the spectrum. In its upper part, we expect an intense spectrum from ultraviolet to X-ray spectrum. In this case, the choice of the perovskite CsPbBr3 crystal design in the spectrograph detector is important [4,5]. At the initial time of interaction, all radiation from lighting spectra interacts with near surface layers. High energy quanta reach the deeper layers. In the end, γ-quanta of the highest energies reach the last layers. The physical aspects of quantum detection in many-layer crystal structures are important for the identification and selection of impulses accompanying the noise and the useful signal. The mean lighting spectral structure consists of all kinds of quanta. From radio waves to γ-rays. Let having an n-layer detector with an n-semiconductor layer and n+1 isolator surfaces. As can be seen from Fig. 9, it can be assumed that quanta of ever higher energies are absorbed in each subsequent layer. Accordingly, the lowest layer absorbs the last quanta that have reached it.

The hard radiation intensity $I_\lambda(x)$ on the deep x with wavelength λ under surface are considered from formula.

$$I_\lambda(x) = I_o e^{-kx} \tag{3}$$

where $k = \sigma n$, n is the concertation of the atoms in the detector, σ is the cross-section of three kinds of interaction atomic photo-, Compton- effect, and creation near heavy atom of the electron-positron pairs. In presented spectral intervals the creation of the electron-positron pairs is unlikely[6,7]. But Compton scattering $\sigma_c$and photo effect cross sections σ_{ph} dominated in γ-ray interaction with heavy element semiconductor CsPbBr3 and well-studied. To calculate the necessary technological parameters and the geometric structure of this semiconductor, it is necessary to calculate the path lengths of quanta until they are completely absorbed due to the action of the scattering and absorption processes noted above.

$$\sigma_{ph} = \frac{5}{4} \cdot 1{,}09 \cdot 10^{-16} Z^5 \left(\frac{13{,}61}{E_\gamma(eV)}\right)^{\frac{7}{2}} cm^2 \quad when \frac{E_\gamma}{mc^2} \ll 1 \tag{4a}$$

$$\sigma_{ph} = \frac{5}{4} \cdot 1{,}34 \cdot 10^{-33} Z^5 \left(\frac{1}{E_\gamma(MeV)}\right) cm^2 \quad when \frac{E_\gamma}{mc^2} \gg 1 \tag{4b}$$

$$\sigma_C = 2\pi r_e^2 \left\{ \frac{1+\varepsilon}{\varepsilon^2} \left[\frac{2(1+\varepsilon)}{1+2\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon} \ln(1+2\varepsilon) \right] + \frac{1}{2\varepsilon} \ln(1+2\varepsilon) - \frac{1+3\varepsilon}{(1+2\varepsilon)^2} \right\} \tag{4c}$$

Where $r_e = e^2/(m_e c^2) = 2.8 \cdot 10^{-13}$ см, $\varepsilon = E_\gamma/(m_e c^2)$. In [4,5] presented semiempirical testing of absorption capabilities $k = (\sigma_{ph} + \sigma_c + \sigma_{pair})n$ in $CsPbBr_3$ crystal. If absorption length is $x = 1/k$ then $I_\lambda(x)/I_o = e^1$. In energy interval $0.001MeV \le E_\gamma \le 10\ MeV$ the $10^{-3}cm \le x \le 10^3 cm$.

Thus, for γ-quants formed the annihilation line with $E_\gamma \approx 0.511MeV$ the detector thickness x is 0.3-2 cm.

Fluorescence in detectors. The K-L-M-N-O energetic structures of the Br, Cs, and Pb atoms a presented in textbooks about atomic spectroscopy. The soft γ-ray mainly interacts with the K-shell and forms a bulge. After that atom is in a highly excited state. To remove the excitation, cascades of electronic transitions of the form are most probable. Mainly this is 3d-->2p-->1s transition. The 5f – level of Cs and Pb atoms is not occupied. Along with this, the selection rules allow a less probable direct electronic transition 3d-->1s. The selection rules for the atoms of interest to us do not forbid vertical transitions either. Despite their low probability, we present them in Table 2. The selection rules for the atoms of interest to us do not forbid horizontal transitions either 2p-2s, 3d-3p-3s, or 4d-4p-4s Despite their low probability, we present them in Table 2. The semiconductor will spend the remaining energy on injecting electrons from the band gap into the conduction band.

In recent works and reviews on CsPbBr3 perovskite [4,5], it was reported that the accuracy of determining the energies in the contours of the spectral lines is already several percent or 7–10 keV. In this case, it is possible to average the results of detailed calculations of the energy structure of atoms for the corresponding shells homogeneous in quantum numbers. In Br, Cs, and Pb atoms, only the L and M subshells participate in cascade transitions to K or another vacancy. Averaging the energy within each subshell makes it possible to obtain the weighted average energy of the quantum transition belonging to the vertical cascade. When calculating less probable horizontal transitions, we will adhere to the results of calculations by the Hartry-Fock-Dirac methods. The radiative response in the CsPbBr3 semiconductor can lead to an outflow of part of the energy from its surface in the form of X-ray, less often hard ultraviolet radiation. The considered fluorescence is an important possibility for recording and subsequent diagnostics of emitters of γ-spectra. Table 2 presents the results of calculations of the average energy structure of electronic levels for Br, Cs, and Br.

The cascades of L-K, M-L, and M-K transitions induced by a single γ-quantum lead to the emission of secondary quanta, which have much shorter path lengths. On the radiation absorption spectrograms presented in [4, Fig.2, C] one can see the peaks

Table 2. The mean energetic structure of the internal electron's subshells K, L, in Br, Cs, and Pb. E in eV

Element\Subshell	K(ineV)	L	M	L-K	M-L	M-K
Br (a. n. 35)	13481	1646	160	11835	1486	13321
Cs (a. n. 55)	35987	5364	954	30623	4410	35033
Pb(a. n. 82)	86011	14705	3054	71306	11651	82957

preceding the corresponding formation of K-vacancies and further, close in energy L-K transitions. An increase in the accuracy of recording γ-spectra will make it possible to judge the formation of primary vacancies at higher levels as well. Technologies for growing perovskite, including CsPbBr3, are noticeably improved. Recently, their thickness is approaching 1-2 cm. According to [4, Fig2. C] for energies of the order of 0.511 MeV, this perovskite layer absorbs the flux of γ-quanta by a factor of e. On these scales, a γ-quantum once creates a vacancy on Pb, Cs, and Br atoms with probabilities of 80%, 35%, and 10%. The rest of the energy is transferred to two or one K-electrons and is effectively transferred to the crystal structure of the semiconductor at lengths of 1-2 mm. X-ray L-K and M-L quanta are partially absorbed by the crystal body depending on its size but mostly leave the detector.

Current pulse formation. Having considered the elementary processes of absorption of γ-quanta and induction of X-ray fluorescence, it is possible to estimate the number of electrons passing from the valence band to the conduction band. The energy of the creation of electron-hole pairs in a semiconductor is 5,3 eV. Then the pulse from unit γ-quants with energy 0,511 MeV. The non-amplified current pulse cascades presented in formulae (4a) - (4c) is$I_p = \Delta q/\Delta\tau$, where $\Delta q \approx 1.54 \cdot 10^{-14} C$ and $\Delta\tau \approx 10^{-3}$s. Then $I_p \approx 15.4 \cdot 10^{-12} A$ or $15.4\, pA$. At the same time, the dark current is near 5 pA. The main technological experiments were taken atmeasurements with an external potential difference of Δφ = 500V. Taking into account dissipative losses in this semiconductor, it seems possible to amplify a unit current amplitude up to 50-60 μA. At the same time, the noise amplification factor is smaller and can reach up to 10-15 μA under normal conditions. At present, the main noise suppression efforts are primarily aimed at optimizing their manufacture. The absence of the need to lower the detector temperature leads to a significant reduction in the cost of the final product - the γ-spectrometer.

The γ-radiation from lighting. The probability of illumination of hard radiation during the discharge in the thunder lightning may be defined bythe interaction between one proton or α-particle with atmospheric gas. In internal upper parts of the currents tube one the characteristic length L_{ch} of the formation of one nucleus in channel α+$^{14}_{7}N$-->α+n +$^{13}_{7}N$...,$^{13}_{7}N \rightarrow {}^{13}_{7}C + e^{+}\ldots$ and its subsequent decay with the emission of a positron $e^{+}$is $L_{ch} = 1/n\sigma \approx 10^{3} cm$.The mean free path of positrons has a close value. For the upper limit of the number of α-particles in the current, one can set the concentration of helium atoms. The statistics of the location of the positive charge in the cloud, and the minus charge on the Earth's surface shows that the flow of protons and α-particles is immediately formed in the lightning head and this area is

the main source of γ-radiation. The temperature surge inside the lightning, the maximum value of which is 10^5 K, cannot cause the complete full ionization of He. Impact electron ionization can be the main ionization mechanism. Protons and α-particles experience large ionization losses at the beginning of their movement. However, after a few tens of meters, with increasing speed, their specific value decreases. Taking into account the relative concentrations of chemical elements in the Earth's atmosphere, we can estimate the concentrations of atoms participating in the considered channels of nuclear transformations from the next estimation:

$$n_{N_2} \approx 3.27 \cdot 10^{22} cm^{-3};\ n_{He} \approx 5.59 \cdot 10^{18} cm^{-3} \quad (5)$$

Taking into account L_{ch} and threshold values of the cross sections shown in Fig.10 the proportion of protons and α-particles reaching the threshold values of reactions (Fig. 10) is small. We estimate 0.01% of the numerical number n_{He} achieve favorable conditions for the formation of a radioactive isotope $^{13}_{7}N$. In this case, we get 10-50 γ-quanta per cm^2 of the detector surface.

Discussion. The accidental discovery of γ-flash during strong lightning discharges allows us to assert that nuclear transformations occur in such physical systems. The interaction of relativistic electrons with atoms and ions also generates bremsstrahlung, but it belongs to the UV range of the spectrum. Against the background of increasing the accuracy of γ-radiation detectors (1%-2%), the resolution of spectral line profiles approaches 1 KeV. This means that the channels of nuclear transformations can be identified. During the course of nuclear transformations caused by lightning, the isotope $^{13}_{6}C$ is formed from reaction α+$^{14}_{7}N$ →α+n +$^{13}_{7}N$..., $^{13}_{7}N \rightarrow {}^{13}_{7}C + e^+$…. In the present work, it is shown that its formation competes with the mechanism of action of cosmic rays to the upper layers of the Earth's atmosphere. In this case, positron annihilation is an additional diagnostic tool for studying the regimes of energy transfer in the plasma of a current discharge. The planned placement of the detectors in the mountainous area adjacent to the city of Smolyan, Bulgaria by one of the co-authors of this article (MD) will make it possible to bring the detector closer to the source of the γ-burst formation. The binary detectors described in the article [7] can be especially informative. In this case, we obtain simultaneously γ- and optical spectra within the same instrumental function. We would like to draw attention to the fact that the proposed method is highly effective in monitoring other fast-moving phenomena.

Conclusion. In the present work, a new method for detecting high-resolution spectra both in time and in the amplitude of the processes under study was presented. In this sense, the choice of objects of the study was that the time frames of the processes fit into the intervals from 10^{-5}s - 1 s, and the energy intervals of the spectrum reached 10 MeV. To date, the method of positron γ-spectroscopy developed by us has been applied to astrophysical objects that will have thermonuclear explosions on the surface of compact relativistic objects called White Dwarfs (WD), which are members of close binary systems. Irregular outbursts at such polar objects occur several times a year. Firstly, this method tested for supernovae blast envelopes [1, 2, 9].

Since 2017, thanks to more sensitive γ-sensors, γ-radiation flash from lightning have been registered near Japanese atomic stations. Thunderclouds are aerosols, which, in addition to various phases of water, include impurity dust particles, smoke, and, in some cases, sea and ocean salt. Taking into account the risks in the study of lightning, we believe that the remote combined γ- and optic spectrographs allow us to preserve the completeness and unambiguity of the physical parameters of the object of study. For the two types of objects indicated, the characteristic times of the processes of production of γ-quanta are usually much shorter than those of relaxation processes in optics.

We identified of themain physical processes that describe the upper part of the lightning, where current discharge can form streams of ionized hydrogen and helium due to the impact of electron ionization. Really only nuclear transportation $\alpha+{}^{14}_{7}N \rightarrow \alpha+n+{}^{13}_{7}N \ldots, {}^{13}_{7}N \rightarrow {}^{13}_{7}C + e^{+} \ldots$. and him cross section is main affective source of positron and annihilation quanta $\left(E_{\gamma} = 511\ \text{MeV}\right)$. We have found that with a potential difference of 10^8 V, protons and α-particles reach an energy of 8-10 MeV in the lightning head, their energy is sufficient to initiate nuclear transformation or create induce γ-ray quanta. In detaıls in Fıg.1–Fig. 4 for proton impact, and in Fig. 5 – Fig.9 for α-particle impact.

Reference:

1. *Doikov D., Yushchenko A., Jeong Y.* Diagnostics of Diffuse Two-Phase Matter Using Techniques of Positron Annihilation Spectroscopy in Gamma-Ray and Optical Spectra. // J. Astron. Space Sci. – 2019. – T. 36. Vol. 3. – P. 1-5.
2. *Doikov D.N., Andrievsky, S. M.*, *Yushchenko, A. V.*Gas and Dust Emission in Cold Environments with Enhanced Content of Radioactive ${}^{44}_{22}Ti$ Isotope // Journal of physical studies. – 2018. – Vol. 22, №.2. – P. 2901-1 – 2901-8.
3. *Huan Zhang, You-He Zhou* Reconstructing the electrical structure of dust storms from locally observed electric field data // Nature Communications. – 2020. – Vol. 11. https://www.nature.com/articles/s41467-020-18759-0.
4. *Fangze Liu, Rong Wu, Jing Wei, Wanyi Nieatal.* Recent Progress in Halide Perovskite Radiation Detectors for Gamma-Ray // ACS Energy Lett. – 2022. – Vol.7. – P.1066 -1085. https://doi.org/10.1021 /acsenergylett.2c00031
5. *Carlos A. López, Carmen Abia, María Consuelo Alvarez-Galván at al.* Crystal Structure Features of $CsPbBr_3$ Perovskite Prepared by Mechanochemical Synthesis // ACS Omega. – 2020. – T. 5. Vol. 11. – P. 5931-5938. DOI: 10.1021/acsomega.9b04248.
6. *Gould R.J.* Direct Positron Annihilation and Positronium Formation in Thermal Plasmas. // Astroph. J. – 1989. – Vol.344. – P. 232. DOI:10.1086/167792
7. *Gould, R. J.* Energy loss of relativistic electrons and positrons traversing cosmic matter // Astroph. J.. – 1975. – Vol.196. – P. 689-694. DOI:10.1086/153457
8. *Tanaka S., Yamano N., Hata K. et al.:* Proc. of 8th Int. Conf. on Rad. Shielding, Arlington, 1994, April 24-28. 2. – P. 965; Am. Nucl. Soc. Inc.https://wwwndc.jaea.go.jp/ftpnd/sae/ acl.html.

9. *Doikov M.* Dual Hard and Optical Radiation Detectors for Fast Nuclear Processes. Odessa Astronomical Publications. – 2022. – Vol.35. – P. 24-29. DOI 10.18524/1810-4215.2022.35.268000.

Д.М. Дойков, М.Д. Дойков

Позитронна спектроскопія γ-спалахів в атмосфері землі.

АНОТАЦІЯ

Відкриття нової генерації напівпровідників на базі перовскітів, тобто $CsPbBr_3$, відкрило нові можливості для їх впровадження в техніку вимірювань γ-спектрів. У статті проведено моделювання позитронних та індукованих зіткненнями протонів та α-частинок з атомами атмосфері Землі γ-спектрів протягом дії блискавок. Враховуючи інтервали часу і енергії в яких діють вивченні явища в аерозолях Землі розглянуто структуру таких γ-спектрів. Запропоновано вивчати блискавичну плазму у інтервалах часу від 10^{-5}с до 1 с. Інтервали енергії від (0.01 – 10)МеВ. У голові блискавки різність потенціалів досягає 10^8В, а розрідженість збільшує довжину вільного пробігу у три рази у порівнянні с рівнем моря. Тому енергетичного ресурсу електричного поля блискавки достатньо для прискорення електронів, протонів и α-частинок до 6-8 МеВ. Іонізаційні втрати і втрати від пружних зіткнень сорту частинок залежать від кожного каналу їх взаємодій з атомами атмосфері Землі. Тобто енергії частинок лімітовані з боку верхньої границі. Після вибору каналів було проведено відбір та розрахунок залежності повного перерізу зіткнень для відібраного каналу реакцій зіткнень і потім ядерних перетворень. Рис.1 – Рис.4 з участю протонів, Рис.5–Рис.9 з участю α-частинок. Розглянуто формування радіоактивних ізотопів з ексцесом протонів, розпад яких доводить до формування позитронів і меншого за номером стабільного ізотопу. Було отримано, що найбільш можливим ланцюгом ядерних перетворень е реакція «випарювання» нейтрону: $\alpha+{}^{14}_{7}N \rightarrow \alpha+n+{}^{13}_{7}N\ldots, {}^{13}_{7}N \rightarrow {}^{13}_{7}C + e^{+}$. Зроблено та показано переріз реакції Рис.10. Нижня енергетична границя реакції лімітована значеннями у 6 МеВ. Зроблено висновок про кінетичну енергію α-частинок у цьому каналі ядерних перетворень. Розрахунок продуктивності каналу дає 20-40 γ-квантів з анігіляції позитронів з електронами (E_γ=0.511 МеВ). Потік індукованих γ-квантів складає (100-200) на см-2 детектору у момент токового вибуху блискавки. Проведено розрахунок струмових імпульсів від кожного з квантів кристалом детектора. Мінімальній імпульс складає 15 пА. Темнавий струм (5-10) пА. Тому потік γ-квантів вид блискавок може давати до 50 нА. Для оптимізації роботи детектора і підвищення чутливості використовується різниця потенціалів 500 В. Треба зазначити, що для зменшення темнового струму перовскітів охолодження детектору практично не потрібно і дає значний економічний ефект. Одночасно з цим корисний імпульс зростає до мікроампер і легко обробляється доступним для придбання обладнанням.

Ключові слова: *іоносферна плазма, плазма з КДФ в струмових трубках, локальне електричне поле атмосфери, γ-спалахі.*

Фізика аеродисперсних систем. – 2023. – № 61. – С.142-149

УДК 544.77; 538.956

БалікаС. Д.
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
65026, вул. Дворянська, 2,Одеса, Україна
E-mail: svitlana.balika@onu.edu.ua

Вплив застійного шару на довжину вільного пробігу фотонів у концентрованих суспензіях наночастинок

У роботі аналізується можливість визначення товщини і показника заломлення застійного шару наночастинок у концентрованих суспензіях за транспортними характеристиками фотонів розсіяного світла Аналіз базується на фізично прозорому узагальненні поняття однократного розсіяння на системах, у яких кількість частинок в об'ємах з лінійними розмірами порядку довжини світлової хвилі в середовищі значно перевищує одиницю. Це узагальнення здійснюється в рамках уявлення про компактні групи частинок, дозволяє вийти за межі традиційного наближення Борна та врахувати багаточастинкові ефекти, яким відповідають ті області інтегрування в членах ітераційного ряду для розсіяного поля, де внутрішні пропагатори мають поведінку типу дельта-функції. Як результат, обчислення транспортних характеристик фотонів виявляється можливим без детального моделювання процесів багаточастинкових розсіянь і кореляцій у системі.

Досліджено теоретичну залежність довжини вільного пробігу фотонів від показника заломлення та товщини застійного шару, показано їх помітний вплив на неї. Збільшення показника заломлення при фіксованій товщині шару зменшує довжину пробігу внаслідок збільшення оптичної густини суспензії. Характер залежності довжини пробігу фотонів від товщини шару визначається співвідношенням між значеннями його показника заломлення і показника заломлення базової рідини. Вона є зростаючою, коли перший є меншим за другий, але спадає в противному випадку. Експериментально спостережуване збільшення довжини пробігу з концентрацією частинок традиційно пояснюється проявом вищих кореляційних ефектів. Наша теорія показує що наявність застійного шару заплутує ситуацію, оскільки обидва фактори можуть як підсилювати, так і послаблювати один одного. Для розв'язання цього питання потрібна постановка нових спеціально спланованих експериментів.

Ключові слова: *суспензії наночастинок, застійний шар, розсіяння світла, фотонний транспорт, гідродинамічний радіус*

Вступ. У нашому недавньому дослідженні [1] розглядається проблема вимірювання ζ-потенціалу нанофлюїдів на базі розчинів електролітів за допомогою одночасних вимірювань методами електричної спектроскопії та лазерної кореляційної спектроскопії. У рамках теорії [1] точність вимірювання потенціалу суттєвим чином залежить від значення товщини u^* області між поверхнею частинки та площиною гідродинамічного зсуву, тобто товщини застійного шару. Теорія [1] ґрунтується на методі компактних груп неоднорідностей [2], застосованому до систем частинок з морфологією тверде ядро-проникна оболонка [3]. Знайдено аналітичну залежність провідності суспензії від ζ-потенціалу і u^* для різних граничних значень провідності застійного шару. Показано, що в

DOI:10.18524/0367-1631.2023.61.290219

цих випадках знання тангенса кута нахилу концентраційної залежності провідності нанофлюїдів $\partial\sigma_{\text{eff}}/\partial c$, віднесеного до провідності базової рідини σ_0, дозволяє встановити однозначну залежність ζ-потенціалу від u^*. Тим самим задача визначення ζ-потенціалу фактично зводиться до визначення величини $\sigma_0^{-1}\partial\sigma_{\text{eff}}/\partial c$ та гідродинамічного радіус частинки, наприклад, через коефіцієнт дифузії Смолуховського-Ейнштейна.

Слід зауважити, що поняття фізичного розміру частинки в електроліті відрізняється від звичайного геометричного розміру частинки, оскільки навколо частинки формується подвійний електричний шар (ПЕШ). Проблема додатково ускладнюється тим фактом, що сам ПЕШ має складну мікроструктуру, що включає шар Штерна, застійну частину дифузного ПЕШ та мобільну частину дифузного ПЕШ. В залежності від розчину та характеристик системи мобільна дифузна частина ПЕШ може бути сильно вираженою (суспензії на базі помірно концентрованих водних розчинів електролітів) або навпаки, подавленою (суспензії на базі концентрованих водних розчинів електролітів або на базі неводних розчинів). Враховуючи, що характерна товщина шару Штерна має розмір іона, природно припустити, що фізичний розмір наночастинок у суспензіях другого типу фактично формується завдяки існуванню застійного шару.

Методика вимірювання фізичного радіуса частинок методом кореляційної спектроскопії було продемонстрована в роботі [4] для нанофлюїдів ізопропанол/Al_2O_3. Згідно з цими даними фізичний радіус досить швидко зростає (до 60%) навіть при помірних варіаціях концентрації наночастинок. Фактично це означає, що коефіцієнт дифузії частинки, через який фізичний радіусачастинки визначався за допомогою формули Смолухоського-Ейнштейна, помітно зменшується при таких варіаціях концентрації. На наш погляд, цей факт не зовсім зрозумілий, оскільки можна було б очікувати, що властивості застійного шару, зокрема, його товщина, у першу чергу визначаються характером міжмолекулярних взаємодій на поверхні розділу частинка-рідина, а вплив інших наночастинок на фізичний розмір виділеної частинки повинен був би проявлятися лише при достатньо щільному їх упакуванні. Як альтернативне пояснення, у цій роботі ми припускаємо, що спостережуване зменшення коефіцієнта дифузії може бути пов’язане з тим, що припущення про незалежність броунівського руху окремих частинок починає порушуватися при зростанні концентрації наночастинок (рух частинок перешкоджається іншими частинками), починає проявлятися гідродинамічна взаємодія частинок тощо. У зв’язку з цим виникає проблема пошуку інших незалежних методів оцінки гідродинамічного радіуса частинки. У даній роботі аналізується можливість визначення товщини застійного шару за транспортними характеристиками поширення фотонів [5] у концентрованих суспензіях наночастинок. Аналіз базується на роботах [6, 7], де в рамках ідеї про розсіяння на компактних групах розсіювальних центрів вводиться поняття про однократне розсіяння в узагальненому розумінні на концентрованих системах, де кількість частинок в об’ємі λ^3 (λ – довжина світлової хвилі в середовищі) значно перевищує одиницю.

Відповідний аналіз транспортних характеристик виявляється можливим [7] без використання надмірної деталізації процесів розсіяння в системі. Деякі технічні деталі і попередні результати нашого аналізу були представлені раніше [8].

1. Модель системи і знаходження інтенсивності розсіяння світла. Для простоти розглядаємо суспензії із сильно подавленою мобільною частиною ПЕШ. Кожна частинка суспензії і прилеглий до неї застійний шар моделюємо як тверде ядро з радіусом R_1, оточене твердим концентричним сферичним шаром із зовнішнім радіусом R_2 (рис. 1). Частинки разом із застійними шарами дисперговані в однорідне середовище з показником заломлення n_0. Показник заломлення ядра – n_1, оболонки – n_2. Показники заломлення вказаних структурних одиниць пов'язані з діелектричними проникностями цих одиниць співвідношеннями виду $n = \sqrt{\varepsilon}$.

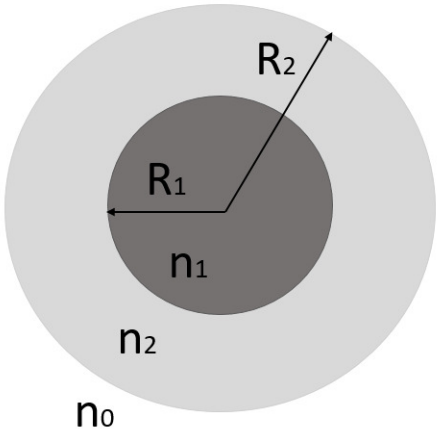


Рис.1. Модель твердої частинки радіусом R_1, оточеної застійним шаром радіусом R_2, диспергованої в однорідне середовище з показником заломлення n_0. Показник заломлення ядра – n_1, оболонки – n_2.

Вважаємо, що об'ємна концентрація частинок c у суспензіях достатньо висока. Елементарні оцінки показують, що кількість нанорозмірних частинок радіусом R в одиниці об'єму суспензії становить $n = 3c/(4\pi R^3)$, і відповідно кількість наночастинок в об'ємі λ^3 (групи частинок усередині таких об'ємів називатимемо компактними) становить $N = n\lambda^3 = \frac{3c}{4\pi}\left(\frac{\lambda}{R}\right)^3$. Зокрема, для частинок з R = 50 нм і видимого світла з λ = 500 нм $N \approx 240$ с, тобто вже при с $\geq$ 0.04 кількість таких наночастинок в об'ємі λ^3 на порядок перевищує одиницю. Цей факт дозволяє нам для обчислення транспортних характеристик фотонів в таких суспензіях безпосередньо скористатися підходом [7].

З фізичної точки зору, розсіяння на вказаних компактних групах наночастинок частинок є однократним. Згідно з теорією [6] локальний розподіл діелектричної проникності в нашій модельній системі записується у вигляді

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 + \delta\varepsilon(\mathbf{r}) \qquad (1)$$

де $\delta\varepsilon(\mathbf{r})$ – внесок компактної групи. У нашому випадку

$$\delta\varepsilon(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N}\left\{\Delta\varepsilon_1\theta\left(R_1 - |\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|\right) + \Delta\varepsilon_2\left[\theta\left(R_2 - |\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|\right) - \theta\left(R_1 - |\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|\right)\right]\right\} \qquad (2)$$

де $\delta\varepsilon_1(\mathbf{r}) = \varepsilon_1(\mathbf{r}) - \varepsilon_0$, $\delta\varepsilon_2(\mathbf{r}) = \varepsilon_2(\mathbf{r}) - \varepsilon_0$ і $\theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases}$ – ступінчата функція Хевісайда.

Класичний підхід до вивчення розсіяння світла рідинами далеко від критичної точки обмежується використанням першого наближення Борна в теорії багатократного розсіяння [5]. Це означає, що враховуються ефекти розсіяння, пов'язані лише з парами частинок. Це, очевидно, не зовсім правильно: наприклад, слід очікувати, що в рідинах взаємодії між сусідніми частинками поляризують одна одну більш інтенсивно, ніж у газах, але опис розсіяння в обох випадках здійснюється аналогічно. Метод компактних груп усуває цей недолік теорії. А саме, вводиться поняття однократного розсіяння в узагальненому розумінні, під яким розуміється розсіяння на парах компактних груп частинок і яке з фізичного погляду є однократним. Крім традиційного розсіяння на парах окремих частинок, таке розсіяння включає багаточастинкові ефекти розсіяння і поляризації всередині компактних груп. Як було раніше показано, для наночастинок і видимого світла ці ефекти повинні ставати помітними вже для об'ємних концентрацій $c \geq 0.04$, коли кількість наночастинок в об'ємі λ^3 може значно перевищувати одиницю.

Виокремлення ефектів багатократного розсіяння та кореляцій всередині компактних груп базується [6] на тому факті, що компактним групам відповідають ті області змінних інтегрування в ітераційному ряді для розсіяного поля, де внутрішні пропагатори електромагнітного поля $T_{\alpha\beta}$ виявляють сингулярну поведінку типу дельта функції. Використовуючи спеціальне представлення для $T_{\alpha\beta}$, вказані ефекти можна виділити з усіх членів ітераційного ряду для розсіяного поля та підсумувати для довільних різниць між діелектричними проникностями дисперсних частинок і дисперсійного середовища та без знання деталей ближніх багаточастинкових кореляцій.

У результаті загальний вираз для інтенсивності однократного розсіяння (в узагальненому розмінні) світла в концентрованій суспензії має вигляд [7]

$$I(\mathbf{q}) = \sum_{r,s=1}^{\infty} I_{rs}(\mathbf{q}) \tag{3}$$

де

$$I_{rs}(\mathbf{q}) \propto \left(-\frac{1}{3\varepsilon_0}\right)^{r+s-2} \int_V d\mathbf{r} \left\langle \left(\delta\varepsilon(\mathbf{r})\right)^r \left(\delta\varepsilon(\mathbf{r})\right)^s \right\rangle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \tag{3}$$

є внеском від r і s актів розсіяння всередині пари компактних груп, $\mathbf{q}$ – зміна хвильового вектора світла внаслідок розсіяння.

Для макроскопічно однорідної і ізотропної системи твердих куль з кусково-неперервним радіальним розподілом діелектричної проникності для інтенсивності розсіяння (на ненульовий кут θ) дістаємо [7]:

$$I_{rs}(\mathbf{q}) = I_0 V \frac{k_0^4 \sin^2\gamma}{2\pi R_0^2} \varepsilon_0^2 \left|\alpha(\mathbf{q})\right|^2 nS(\mathbf{q}), \tag{4}$$

де I_0 – інтенсивність падаючої хвилі, V – розсіювальний об'єм, k_0 – величина хвильового вектора світла у вакуумі, γ – кут між вектором поляризації падаючої хвилі та напрямком на точку спостереження на відстані R_0, n – кількість час-

тинок в одиниці об'єму, $S(\mathbf{q})$ – статичний структурний фактор системи куль, $\alpha(\mathbf{q})$ – ефективна поляризовність частинки разом із застійним шаром у системі, яка в нашому випадку має вигляд:

$$\alpha(q)=\frac{3}{4\pi}\int\limits_{0\le r\le R_1} d\mathbf{r}e^{-i\mathbf{qr}}\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_0}{\varepsilon_1+2\varepsilon_0}+\frac{3}{4\pi}\int\limits_{R_1\le r\le R_2} d\mathbf{r}e^{-i\mathbf{qr}}\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_0}{\varepsilon_2+2\varepsilon_0}=$$

$$=\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_0}{\varepsilon_1+2\varepsilon_0}\frac{3R_1}{q^2}\left(\frac{\sin qR_1}{qR_1}-\cos qR_1\right)+ \tag{5}$$

$$=\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_0}{\varepsilon_2+2\varepsilon_0}\left[\frac{3R_2}{q^2}\left(\frac{\sin qR_2}{qR_2}-\cos qR_2\right)-\frac{3R_1}{q^2}\left(\frac{\sin qR_1}{qR_1}-\cos qR_1\right)\right].$$

2. Довжина вільного пробігу фотонів. Однією з найважливіших характеристик фотонного транспорту в середовищі є довжина вільного пробігу фотонів l. Вона визначає ступінь послаблення інтенсивності світла при поширенні в середовищі і входить у закон Бугера $I=I_0\exp(-\alpha x)$, де I – інтенсивність світла в середовищі після проходженні в ньому відстані x, I_0 – інтенсивність світла при входженні в середовище, α – коефіцієнт поглинання. За умови, коли послаблення інтенсивності світла відбувається лише внаслідок процесів розсіяння на оптичних неоднорідностях (наприклад, частинках суспензії), $\alpha = 1/l$ [5].

Довжина вільного пробігу фотонів обчислюється за формулою:

$$\frac{1}{l}=\frac{k_0^4\varepsilon_0^2}{2}\int\limits_{\Omega} d\Omega\left(1+\cos^2\theta\right)\left|\alpha(q)\right|^2 nS(q). \tag{6}$$

Для оцінок цієї величин скористаємося строгими результатами для структурного фактора системи твердих куль у наближенні Перкуса-Йевіка [9]:

$$S(q)=\frac{1}{1-n\cdot c(q)}, \tag{7}$$

де $d = 2R_2$ – зовнішній діаметр кулі з оболонкою, $c(q)$ – Фур'є-образ прямої кореляційної функції:

$$c(q)=\frac{4\pi d}{q^2}\left[(\alpha+\beta+\delta)\left(\cos qd-\frac{\sin qd}{qd}\right)-\beta\left(\frac{\sin qd}{qd}+\frac{2\cos qd-1}{(qd)^2}\right)\right]-$$

$$-\delta\left(3\frac{\sin qd}{qd}+12\frac{\cos qd}{(qd)^2}-24\frac{\sin qd}{(qd)^3}-24\frac{\cos qd-1}{(qd)^4}\right) \tag{8}$$

$$\alpha=\frac{(2\eta+1)^2}{(1-\eta)^4},\ \beta=-\frac{6\eta(\eta/2+1)^2}{(1-\eta)^4},\ \delta=\frac{\alpha\eta}{2},\ \eta=\frac{4\pi R_2^3 n}{3}. \tag{9}$$

3. Теоретична оцінка залежності l від параметрів застійного шару. Скористаємося формулою (6) для аналізу залежності довжини вільного пробігу фотонів від товщини застійного шару для латексних частинок радіусом $R = 50$ нм у воді. Показники заломлення латексних частинок $n_1 = 1.59$ і води $n_0 = 1.33$.

Нехай довжина хвилі падаючого світла у вакуумі λ_0 = 665 нм, що відповідає довжині λ = 500 нм у воді. Розглянемо чотири можливі ситуації, коли показник заломлення застійного шару n_2 задовольняє співвідношення $n_0 < n_1 \approx n_2$, $n_0 < n_1 < n_2$, $n_0 < n_2 < n_1$ і $n_2 < n_0 < n_1$. На рис.2. представлено графіки залежності відносної довжини вільного пробігу фотонів з урахуванням застійного шару l/l_0 (l_0 – довжина вільного пробігу фотонів без урахування застійного шару) від відносної товщини застійного шару u^* для цих ситуацій. Рисунок 3 демонструє залежність l/l_0 від показника заломлення застійного шару n_2 при фіксованій товщині u^*.

Результати обчислень показують, що l виявляється чутливою як до значення показника заломлення шару n_2, так і до його товщини u^*. Однак характер цих залежностей дещо різниться. Зі збільшенням n_2 при фіксованих n_0 і n_1 довжина вільного пробігу фотонів зменшується. Фізично це зрозуміло, оскільки при такому збільшенні n_2 середовище стає оптично густішим, а тому ймовірність розсіяння фотонів зростає. Якісна ж залежність l від товщини застійного шару при фіксованому значенні показника заломлення частинки може бути двох суттєво різних типів: спадною при зростанні u^*, якщо $n_2 > n_0$, і

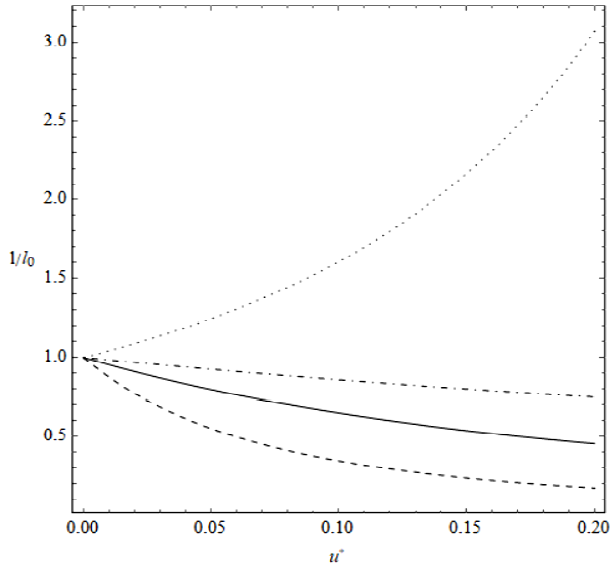


Рис.2. Теоретична залежність l/l_0 від u^* для суспензій латексних частинок ($n_1 = 1.59$) радіусом $R = 50$ нм у воді ($n_0 = 1.33$). Суцільна крива – показник заломлення застійного шару дорівнює 1.6, штрихована – 2.09, штрих-пунктирна – 1.45, пунктирна – 1.2. Об'ємна концентрація частинок c = 0.068.

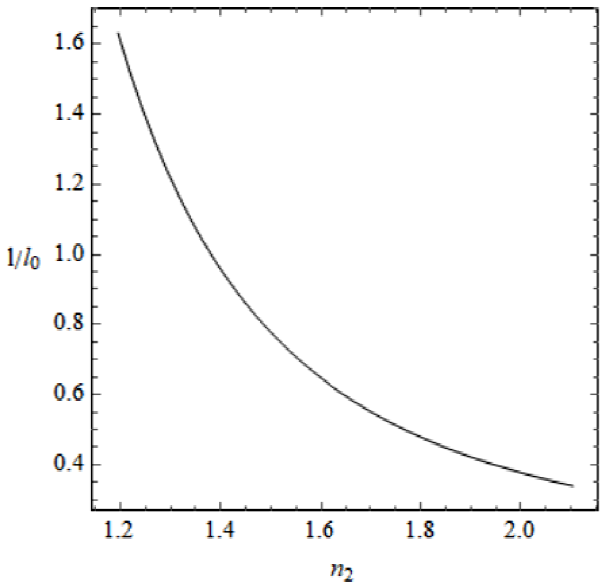


Рис.3. Теоретична залежність l/l_0 від показника заломлення застійного шару n_2 для суспензій латексних частинок ($n_1 = 1.59$) радіусом $R = 50$ нм і застійним шаром з відносною товщиною $u^* = 0.1$ у воді ($n_0 = 1.33$). Об'ємна концентрація частинок $c = 0.068$.

зростаючою при зростанні u^*, якщо $n_2 < n_0$. Ці типи залежностей відображають той факт, що формування застійного шару веде в першому випадку до збільшення оптичної густини середовища, яка посилюється зі зростанням u^*, тоді як у другому випадку оптична густина середовища зменшується.

Тенденція до збільшення l порівняно зі значеннями, передбачуваними теорією Мі, спостерігалася в роботі [10], де вона пояснювалася внесками кореляційних ефектів вищих порядків між розсіювальними центрами в концентрованих суспензіях. Запропонована нами теорія не лише враховує ці ефекти, але й додатково вказує на ще один можливий механізм формування l, а саме, - формування застійного шару. Згідно з виконаними аналізом, внески від обох механізмів можуть як підсилювати один одного, так і конкурувати між собою. Для кількісного виокремлення цих внесків за допомогою запропонованої теорії потрібно мати достатньо екстенсивний набір експериментальних даних для суспензій з різними оптичними і геометричними характеристиками. На сьогодні подібні дані відсутні. Сподіваємося, що представлена робота стимулюватиме постановку відповідних експериментів.

Література:

1. *Баліка С.Д.* Визначення ζ-потенціалу нанофлюїдів на базі розчинів електролітів за результатами вимірювань методами електричної спектроскопії та лазерної кореляційної спектроскопії // Фізика аеродисперсних систем. – 2022. – № 60. – С.143-152.
2. *Sushko M. Ya.* Dielectric Permittivity of Suspensions // JETP. – 2007. – 105, № 2. – P.426-431.
3. *Sushko M. Ya. and Semenov A. K.* Rigorously solvable model for the electrical conductivity of dispersions of hard-core–penetrable-shell particles and its applications // Physical Review E. – 2019. – V.100. – P.052601, 14pp.
4. *Железный В.П., Семенюк Ю.В., Гоцульский В.Я., Никулин А.Г., Шимчук Н.А., Лукьянов Н.Н.* Методические особенности изучения процессов кипения в свободном объеме нанофлюида изопропанол/Al_2O_3 // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – V.68. – P.39-45.
5. *Bohren C.F. and Huffman D.R.* Absorption and scattering of light by small particles, Wiley, 1998. – 535p.
6. *Sushko M. Ya.* Molecular Light Scattering of Multiplicity 1.5 // JETP. – 2004. – Vol. 99, № 6. – P.1183-1188.
7. *Sushko M. Ya.* Compact group approach to analysis of the dielectric and optical characteristics of finely dispersed systems and liquids // Journal of Physical Studies. – 2009. – Vol.13, № 4. – P. 4708-1-5.
8. *Balika S. D., Sushko M. Ya.* Photon transport in suspensions of nanoparticles: On the effects of the electric double layer // Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, physics and technology of surface”. 26-27 May 2021, Kyiv, Ukraine. Book of Abstracts. – P.29.

9. *Wertheim M.S.* Exact Solution of the Percus-Yevick Integral Equation for Hard Spheres // Physical Review Letters. – 1963. – Vol.10. – P.321.
10. *Saulnier P. M., Zinkin M. P. and Watson G. H.* Scatterer correlation effects on photon transport in dense random media // Physical Review B. – 1990. – Vol.2, № 4. – P.2622-2624.

S.D. Balika

The effect of the stagnant layer on the photon mean-free-path length in concentrated suspensions of nanoparticles

SUMMARY

We analyze the possibility of evaluation of the thickness and refractive index of the stagnant layer in concentrated suspensions of nanoparticles through the transport characteristics of scattered light photons. The analysis is based on a physically-transparent generalization of the concept of the single scattering intensity off systems in which the number of particles within regions with linear sizes of order of the wavelength in the medium greatly exceeds unity. This generalization is carried out within the notion of compact groups of particles, makes it possible to go beyond the traditional Born approximation, and take into account many-particle effects contributed from those ranges of integration variables in the terms of the iteration series for the scattered field where the internal propagators have delta-function-type behavior. As a result, the evaluation of the photon transport characteristics becomes possible without a detailed modeling of many-particle scattering and correlation processes in the system.

The photon mean-free-path length is investigated theoretically as a function of the stagnant refractive index and that of the layer thickness to show a noticeable effect of both parameters on it. As the layer refractive index is increased at a fixed layer thickness, the mean-free-path length decreases because the suspension optical density increases. As a function of the layer thickness, the photon mean-free-path length reveals different types of behavior, depending on the relation between the refractive indices of the stagnant layer and base liquid. If the former is smaller than the latter, this behavior is increasing; in the opposite case, it is decreasing. An experimentally observed increase of the photon mean-free-path length with the particle concentration is usually explained as a manifestation of higher correlation effects. Our theory reveals that the presence of the stagnant layer make the situation more complicated, for both factors may either enhance or diminish each other. To resolve the issue, new specially-designed experiments are required to be set up.

Keywords: *nanofluids, stagnant layer, light scattering, photon transport, hydrodynamic radius*

Фізика аеродисперсних систем. – 2023. – № 61. – С.150-157

УДК 539.184

Svinarenko A.A., Smishchenko M.V.

Odessa State Environmental University, Odessa
*E-mail:*svinarenkoaa@gmail.com

Study of characteristics elementary atomic processes in the neon-like multicharged ions plasma within an energy approach

We present the theoretical foundations of an advanced relativistic approach to computing the main energy, spectral characteristics of radiative-collisional processes in the plasma (in particular, the Debye plasma) of atomic as the example, neon-like) ions with simultaneous, quantitatively consistent consideration of the complex relativistic, interelectron exchange-correlation and plasma environment effects. The approach is based on the combination of a relativistic energy approach (S-matrix Gell-Mann and Low formalism), the relativistic gauge-invariant many-body perturbation theory with optimized Dirac-Fock-Sturm and Debye-Hückel approximations with accounting for the plasma environment effects with possible generalization on the presence of an additional external electromagnetic field. The fundamental point of our approach is the selection of the optimized Dirac-Fock-Sturm zeroth approximation and application of the consistent procedure for constructing a one-quasiparticle representation (basis's of relativistic wave functions) in compliance with the principle of gauge invariance, in particular, by minimizing a gauge-noninvariant contributions to the radiative widths of the atomic (ionic) levels due to the complex exchange-correlation effects. The electron-ion collision strength and the dioelect5ron capture rate etc are determined within the presented theory.

Keywords: *Radiative-collisional processes in plasma, Relativistic energy approach, Relativistic many-body perturbation theory, collison strength, dielectron capture rate*

Introduction. The theory of radiation processes (transitions, ionization, decay, etc.) is traditionally in the center of attention of theoretical quantum, atomic and molecular physics, laser physics, physics of aerodispersed systems and plasma etc (e.g. [1-7]). In the last decades, the interest has grown even more, when fundamentally important role of elementary radiation and collisional atomic processes involving multi-charged ions, photons in a wide class of physical systems (plasma etc.). We are talking, first of all, about the problems of astrospectroscopy, astrophysics, physics of the Sun and auroras, diagnostics of astrophysical, thermonuclear plasma, topical problems of laser physics, including creation of short-wavelength lasers (e.g. [8-20]). Although a fairly large group of methods for calculating characteristics of radiation and collisional processes has been developed in modern theoretical spectroscopy, including methods of pseudo- and model potential, density functional, various versions of relativistic and QED perturbation theory (PT), standard Hartree-Fock, Dirac-Fock (DF) and even mega-DF methods etc, hitherto the application of most of them faces serious both fundamental and technical problems (e.g. [1-4,13-20]). One should focus on such fundamental shortcomings of most of the mentioned methods as slow convergence of PT series, non-fulfillment of the principle of gauge invariance (appearance of gauge-noninvariant contributions (GNIC) into atomic radiation

DOI:10.18524/0367-1631.2023.61.291836

widths), the use of non-optimized bases of wave functions, an insufficiently complete and correct accounting of exchange-correlation effects (e.g. [1-4]).

The aim of the work is the development of the theoretical foundations of an advanced relativistic approach in radiative-collisional spectroscopy of the electron-ion systems to computing the main energy, spectral characteristics of radiative-collisional processes in plasma with simultaneous, consistent consideration of the complex relativistic, interelectron exchange-correlation and plasma effects.

Relativistic energy approach in radiative-collisional spectroscopy of atomic ions in plasma. In order to formulate an advanced approach, we start from the known consistent theortetical approach to studying relativistic decaying system, namely, relativistic energy formalism in a gauge invariant formulation [21-24] (e.g. [25,26] too). In fact, the known Gell-Mann and Low adiabatic formula with the QED scattering matrix for the energy shifts ΔE of decaying states is used. The whole quantum field procedure is reduced to construction of the secular matrix M and its further diaghonalization [21-24]. The M secular matrix elements are already complex in the PT second order. Their imaginary parts are connected with the radiative-collisional decay probability or cross-section. The total energy shift of the state is usually presented in the form: $\Delta E = \mathrm{Re}\Delta E + i\ \mathrm{Im}\Delta E$, $\mathrm{Im}\ \Delta E = -\Gamma/2$, where Γ is interpreted as the level width. The whole calculation of the energies and decay probabilities of a non-degenerate excited state is reduced to calculation and diagonalization of the complex matrix M .and definition of matrix of the coefficients with eigen state vectors $B^{IK}_{ie,iv}$ [21-23]. To compute all necessary matrix elements, one should apply the basis's of the relativistic wave functions (look below). The energy approach has been generalized to cover the problems of scattering theory (e.g. [21-26]). Here we briefly outline the main idea considering the collisional de-excitation of the Ne-like ion: $\left(\left(2j_{iv}\right)^{-1} 3j_{ie}\left[J_i M_i\right], \varepsilon_{in}\right) \to (\Phi_o, \varepsilon_{sc})$. Here Φ_o is the state of the ion with closed shells (ground state of the Ne-like ion); J_i is the total angular moment of the initial target state; indices *iv, ie* are related to the initial states of vacancy and electron; indices ε_{in} and ε_{sc} are the incident and scattered energies, respectively to the incident and scattered electrons. The initial state of the system is as follows (e.g. [25]):

$$| I >= a^{+}_{in} \sum_{m_{iv} m_{ie}} a^{+}_{ie} a_{iv} \Phi_0 C^{J_i, M_i}_{m_{ie}, m_{iv}} \qquad (1)$$

Here $C^{J_i, M_i}_{m_{ie}, m_{iv}}$ is the Clebsh-Gordan coefficient. Final state is as follows: $| F >= a^{+}_{sc} \Phi_0$, where Φ_0 is the state of an ion with closed electron shells (ground state of Ne-like ion), $|I>$ represents three-quasiparticle (3QP) state, and $|F>$ represents the one-quasiparticle (1QP) state. The justification of the energy approach in the scattering problem is described in Refs. [22-27]. The scattered part of *Im ΔE* appears first in the atomic PT second order as the integral on energy of the scattered electron ε_{sc} :

$$\int d\varepsilon_{sc} G\left(\varepsilon_{iv}, \varepsilon_{ie}, \varepsilon_{in}, \varepsilon_{sc}\right) / \left(\varepsilon_{sc} - \varepsilon_{iv} - \varepsilon_{ie} - \varepsilon_{in} - i0\right) \qquad (2)$$

$$\mathrm{Im}\Delta E = \pi G\left(\varepsilon_{iv}, \varepsilon_{ie}, \varepsilon_{in}, \varepsilon_{sc}\right) \qquad (3)$$

where G is the combination of the known two-partcile matrix elements (e.g. [3, 21]).

Relativistic many-body perturbation theory with the Dirac-Fock-Sturm and Debye-Hückel approximation. The most fundamental topic is connected with choice of the corresponding approach to description of relativistic atomic system and further the basis of relativistic wave functions. Namely this point determines a whole approach. In our work we will construct the formalism of relativistic many-body PT with optimized Dirac-Fock-Sturm-Debye-Hückel approximation with accounting for the influence of the plasma environment in the Debye plasma. The technique of constructing the formalism of many-particle PT and the corresponding diagrammatization (Feynman diagram technique) of the PT series is well known. We use the ideology presented in details in Refs. [3, 21]. The electronic Hamiltonian for a N-electron ion in a plasma is given in atomic units as follows [25]:

$$H = \sum_i [\alpha cp - \beta mc^2 - Z\exp(-\mu r_i)/r_i] + \sum_{i>j} \frac{\left(1-\alpha_i\alpha_j\right)}{r_{ij}} \exp(-\mu r_{ij}), \qquad (4)$$

where α nad β (α_i) – Dirac matrices, Z is the charge of the atomic nucleus. The parameter μ in (4) is connected with the plasma parameters: temperature T and charge density n as: $\mu \sim \sqrt{e^2 n / k_B T}$ (as usually, e is the electron charge, $\kappa_Б$ is the Boltzman constant). The density n is given as a sum of the electron density N_e and the ion density N_k of the k-th ion species having the nuclear charge q_k: $n = N_e + \sum_k q_k^2 N_k$.

The fundamental point of our approach is the selection of the optimized Dirac-Fock-Sturm (ODFS) potential as the zero approximation, and application of the procedure for constructing a one-quasiparticle representation in compliance with the principle of gauge invariance, in particular, by minimizing GNIC to the radiative widths of the atomic (ionic)levels. In order to reach that adequate description off characteristics of the atomic elementary processes one requires using the optimized basis's of wave functions. We have applied an effective version [28] (e.g. [29, 30]) of "ab initio" optimization principle for construction of cited basis's, based on relativistic energy approach [22,25]. In the fourth order of QED PT or the second order of the relativistic PT with the DFS approximation there appear diagrams, whose contribution into the ImδE accounts for the polarization effects. This contribution describes collective effects and it is dependent upon the electromagnetic potentials gauge (the GNICn ΔE_{ninv}). The leading term is as follows [22]:

$$\begin{aligned}
&\operatorname{Im}\delta E_{ninv}\left(\alpha - s \mid A_d\right) = -C\frac{e^2}{4\pi}\iint\iint dr_1 dr_2 dr_3 dr_4 \sum\left(\frac{1}{\omega_{mn}+\omega_{\alpha_2}} + \right. \\
&\left. + \frac{1}{\omega_{mn}-\omega_{\alpha_2}}\right)\cdot \Psi_\alpha^+(r_1)\Psi_m^+(r_2)\Psi_s^+(r_3)\Psi_n^+(r_4)\left(1-\alpha_1\alpha_2\right)/r_{12}\cdot \\
&\cdot\left\{\left[\left(\alpha_3\alpha_4 - (\alpha_3 n_{34})(\alpha_4 n_{34})\right)/r_{34}\cdot\sin\left[\omega_{\alpha_n}(r_{12}+r_{34})\right] + \omega_{\alpha_n}\cdot\right.\right. \\
&\left.\left.\cos\left[\omega_{\alpha_n}(r_{12}+r_{34})\right]\right]\left(1+(\alpha_3 n_{34})(\alpha_4 n_{34})\right)\right\}\Psi_m(r_3)\Psi_\alpha(r_4)\Psi_n(r_2)\Psi_s(r_1)
\end{aligned} \qquad (5)$$

The minimization of the functional $Im\ \Delta E_{ninv}$ leads to the integral differential equation of the DF type, that is numerically solved. In result one can get the optimal one-electron basis of the PT. In our approach it is supposed that the basis is the extended and in the case of the neon-like ions it additionally includes f-orbitals as well as the Sturm complement in order to take into consideration a continuum states. The effective Sturm algorithm is presented in Ref. [25,26] and it is used in our method. In addition to continuum states, there is a need to account for Rydberg states as well. Moreover, in the processes of electron-ion collisions with the participation of multicharged ions in the plasma, the corresponding states converge to the thermalized energy zone of Rydberg and autoionization Rydberg states. Really these states converge to the ionization threshold of each ion in plasma.

Characteristics of electron-ion collision and dielectron capture in plasma. Let us recall that in the relativistic theory, when constructing the secular matrix M and further transformations, a standard transition is implemented from the representation of a pure *j-j* scheme of the connection of moments to the presentation of an intermediate scheme of the connection, where quantum numbers I, I' respectively number the states (e.g. [3]). Diagonal elements of the transformed matrix $<IK|\ M\ |\ I'K'>$ are then determined in the standard way:

$$< IK\,|\,M\,|\,IK' >= \sum_{iv',ie'} B^{IK'}_{iv',ie'} < iv',ie',J_i\,|\,M\,|\,iv,ie,J_i > B^{IK}_{iv,ie,J_i}\ , \qquad (6)$$

In fact, these matrix elements actually determine the corresponding cross sections of collisions of an electron with an ion, in particular, the cross sections of collisions that are accompanied by the transition of an ion (as an example, we consider a neon-like ion) from a disturbed two-quasiparticle state to the ground state (the so-called collision process where de-excitation): $|IK,\ \varepsilon_{in}j_{in}> \rightarrow |\Phi_o,\ \varepsilon_{sc}j_{sc}>$.

By definition, the electron-ion collision strength $\Omega(I \rightarrow F)$ is related to the corresponding collision cross section σ as follows (e.g.[22,25]):

$$\sigma(I \rightarrow F) = \Omega(I \rightarrow F) \cdot \pi\ /\ \{(2J_i + 1)\varepsilon_{in}[(\alpha Z)^2\,\varepsilon_{in} + 2]\} \qquad (7)$$

$$\sigma(IK \rightarrow 0) = 2\pi \sum_{j_{in},j_{sc}} (2j_{sc} + 1)\{\sum_{j_{ie},j_{iv}} < 0\,|\,j_{in},j_{sc}\,|\,j_{ie},j_{iv},J_i > B^{IK}_{ie,iv}\}^2 \qquad (8)$$

$$< 0\,|\,j_{in},j_{sc}\,|\,j_{ie},j_{iv},J_i >= \sqrt{(2j_{ie}+1)(2j_{iv}+1)}(-1)^{j_{ie}+1/2} \times \sum_{\lambda}(-1)^{\lambda+J_i} \times$$

$$\times\{\delta_{\lambda,J_i}\ /\ (2J_i + 1)Q_\lambda(sc,ie;iv,in) + \begin{bmatrix} j_{in} \ldots j_{sc} \ldots J_i \\ j_{ie} \ldots j_{iv} \ldots \lambda \end{bmatrix} Q_\lambda(ie;in;iv,sc)\}\ , \qquad (9)$$

where $Q_\lambda = Q_\lambda^{\mathrm{Qul}} + Q_\lambda^{\mathrm{Br}}$ is the sum of the Coulomb and Breit part matrix elements, which are corresponding to the known Coulomb ~ $exp(i|\omega|r_{12})\ /r_{12}$ and the Breit ~ $exp(i|\omega|r_{12})\ \alpha_1\alpha_2/r_{12}$ parts of the relativistic interelectron interaction potential. The details of their computing can be found in Refs. [3, 21-27].

Very important question is connected with the correct determination of normalized cross section. Here it is necessary to perform all calculation with fairly normalized functions $f_{in},\ g_{in}$ of an incident electron and $f_{sc},\ g_{sc}$ of a scattered electron (e g. [3]). The corresponding normalizing factors N_{in}^2 , N_{sc}^2 are defined as:

$$N_{in}^2 = Z\alpha\pi(2j_{in}+1)\lim_{r\to\infty}\frac{1}{\sqrt{X_1X_2}Y(f_{in},g_{in})}, \quad (10)$$

$$N_{sc}^2 = Z\alpha/\pi\lim_{r\to\infty}\frac{\sqrt{X_1X_2}}{Y(f_{sc},g_{sc})}, \quad (11)$$

where $Y(f,g) = r^{2|k|}(X_1f^2 + X_2g^2)$; *f,* g are the large and small components of the DF wave function.

Characteristics of a dielectron capture. Dielectron capture as well as an autoionization decays of the Rydberg states are among the most important elementary processes that contribute to the dynamics and kinetics of the population of various states in a plasma. Dielectron traps, in fact, can lower the energy threshold of excitation of the corresponding ion, and thus lead to an increase in the rate of excitation collisions for a given energy distribution of electrons in the plasma. The contribution of this effect will depend on the ratio between different ionization channels of the ion in the plasma, which includes, on the one hand, ionization due to collisions, and photoionization, and on the other hand, Auger decay into the ground state of the ion (e.g.,[21-27]). The cross-section of dielectron capture can be determined by the analytical extension of the electron-ion collision to the region of energy ε_{in} lower than the collision threshold, where the energy of the scattered (captured) electron becomes negative: $\varepsilon_{sc} = \varepsilon_{in} - \varepsilon_{ij}$. The rate of dielectron capture can be determined by the formula:

$$C(i-j) = \frac{\pi a_0^2}{(2J_i+1)}\int_{\varepsilon_{fm}+\varepsilon_{ji}}^{\infty} d\varepsilon_{in}\frac{Ry}{\varepsilon_{in}}\Omega(i-j;\varepsilon_{in})F(\varepsilon_{in};T_e) \quad (12)$$

$$F(\varepsilon,T) = 2\varepsilon\sqrt{2/(m_e\pi T^3)}\exp(-\varepsilon/T), \quad (13)$$

where a_0 is the Bohr radius, *Ry* is the Rydberg energy (in Coulomb units, $Ry = 0.5Z^2$). The function *F* simulates the energy distribution of plasma electrons. Together with the speed multiplier, it is one of the model elements of the theory. In principle, the theory also allows the use of a non-Maxwellian energy distribution. The fact is that in a real plasma the distribution of time-particles by velocities may differ to one degree or another from the purely Maxwellian one (e.g. [23-25]). In particular, the presence of an external electromagnetic field can cause a distortion of the electron distribution function in the region of high energies (the effect of the flow of so-called fugitive non-thermal electrons), which leads to an increase in the number of particles in the tail of the Maxwellian distribution. In the absence of significant external influence, another situation is possible, when due to collisions accompanied by disruption or ionization, the number of fast electrons turns out to be less than the Maxwellian number. Although differences from the pure Maxwellian distribution are quite common, the case of a purely Maxwellian function is of primary interest in a large number of do-data. In relativistic theory, it is natural to describe the distribution of continuum electrons by the relativistic Maxwell-Boltzmann distribution function (e.g., [3]).

To conlude, we presented a new version of energy approach in radiative-collisional spectroscopy of ions in plasma, based on the relativistic gauge-invariant many-body PT with the optimized Dirac-Fock-Sturm-Debye-Hückel approximation. The approach can be generalized for the case of pr4esense electrpmagnetic field, correspondingly, the models [31-33] can be used. This topic as well as the application results can be considered in the next work.

References:

1. *Grant I.,* Relativistic Quantum Theory of Atoms and Molecules. – Oxford, 2007.
2. *Dyall K., Faegri K.,* Introduction to relativistic quantum theory. – Oxford, 2007.
3. *Glushkov A.V.,*Relativistic Quantum Theory. Quantum mechanics of Atomic Systems. – Odessa: Astroprint, 2008.
4. *Khetselius O.,* Hyperfine structure of atomic spectra. – Odessa: Astroprint, 2008.
5. *Glushkov A.V., Rusov V.D., Ambrosov S.V., Loboda A.V.* Resonance states of compound super-heavy nucleus and EPPP in heavy nucleus collisions // New Projects and New Lines of research in Nuclear physics.Eds. Fazio G., Hanappe F. – Singapore: World Sci. – 2003. –P.142-154.
6. *Glushkov A.V., Kondratenko P.A., Lepikh Ya.I , Fedchuk A.P., Svinarenko A.A., Lovett L.* Electrodynamical and quantum - chemical approaches to modelling the electrochemical and catalytic processes on metals, metal alloys and semiconductors // Int. J. Quant. Chem. – 2009. – Vol.109(14). – P.3473-3481.
7. *Khetselius O.Yu., Ambrosov S. V., Lopatkin Yu.M., Svinarenko A.A.* Laser photoionization isotope separation technology and new principal scheme for γ -laser on quickly decayed nuclear isomers with autoionization sorting of highly excited atoms // Photoelectronics. – 2010. – № 19. – P.70-73.
8. *Khetselius O.Yu., Lopatkin Yu.M., Dubrovskaya Yu.V., Svinarenko A.A.* Sensing hyperfine-structure, electroweak interaction and parity non-conservation effect in heavy atoms and nuclei: new nuclear Qed approach// Sensor Electr. and Microsyst. Techn. – 2010. – №2. – P.11-19.
9. *Ivanova E.P., Grant I.* Oscillator strength anomalies in Ne isoelectronic sequence with applications to X-ray laser modeling // J.Phys.B: At. Mol. Opt. Phys. – 1998. –Vol.31. – P.º2871-2883.
10. *Glushkov A.V., Khetselius O., Kuznetsova A., Svinarenko A., Ternovsky V.B.,*Advanced laser-photoionization scheme of separation of heavy isotopes in the gases separator devices // Physics of Aerodispersed Systems. – 2021. – Vol.59. – P.106-112
11. *Glushkov A.V., LepikhYa.I., Ambrosov S.V., KhetseliusO.Yu.,* New optimal schemes of the laser photoionization technologies for cleaning the semiconductor materials and preparing the films of pure composition at atomic level // Ukrainian Journal of Physics. – 2008. – Vol.53. – № 10. – P.1017-1022.
12. *Glushkov A., Prepelitsa G, Svinarenko A., Pogosov A., Shevchuk V., Ignatenko A., Bakunina E.* New laser photoionization isotope separation scheme with autoionization sorting of highly excited atoms for highly radioactive isotopes and products of atomic energetic // Sens. Electr. Microsyst.Tech. – 2011. – Vol. 2(8). – P.81-86.
13. *Okutsu H., SakoI., Yamanouchi K., Diercksen G.H.F.* Electronic structure of atoms in laser plasmas: a Debae shielding approach // J.Phys.B: At. Mol. Opt. Phys. – 2005. – Vol.38. – P.917-927.
14. *Badnell N.R.* Calculations for electron-ion collisions and photoionization processes for plasma modeling/ Badnell N.R. // J. Phys.: C. Ser. (IOP). – 2007. – Vol.88. – P.012070.

15. *Yongqiang Li*, *JianhuaWu, Yong Hou, Jianmin Yuan* Influence of hot and dense plasmas on energy levels and oscillator strengths of ions: Be-like ions for $Z = 26–36$ // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 2008. – Vol.41. – P.145002.
16. *Oks E.* Relation between Theories, Experiments, and Simulations of Spectral Line Shapes // Int. Journ. of Spectroscopy. – 2010. – Vol.10. – P. 852581.
17. *Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Malinovskaya S.V.* Optics and spectroscopy of cooperative laser-electron nuclear processes in atomic and molecular systems - New trend in quantum optics // Europ. Phys. Journ. – 2008. – Vol.160. – P.195-204.
18. *Baldwin G.G., Salem J.C., Goldansky V.I.* Approaches to the development of gamma ray lasers // Rev.Mod.Phys. –1981. –Vol.53. –P.687-742.
19. *Goldansky V.I., Letokhov V.S.* Effect of laser radiation on nuclear decay processes // Sov. Phys. JETP. –1974. –Vol.67. –P.513-516.
20. *Ivanov L.N., Letokhov V.S.* Spectroscopy of autoionization resonances in heavy elements atoms // Com.Mod.Phys.D.: At.Mol.Phys. –1985. –Vol.4. –P.169-184.
21. *Ivanova E.P.; Ivanov L.N.; Glushkov A.V.; Kramida A.E.* High order corrections in the relativistic perturbation theory with the model zeroth approximation, Mg-Like and Ne-Like Ions// Phys. Scripta. – 1985. – Vol.32. – P.513-522.
22. *Glushkov A.V., Ivanov L.N.* Radiation Decay of Atomic States: atomic residue and gauge non-invariant contributions // Phys.Lett.A. – 1992. – Vol.170(1). – P.33-36.
23. *Ivanov L., Ivanova E., Knight L.* Energy Approach to consistent QED theory for calculation of electron-collision strengths // Phys.Rev.A. – 1993. – Vol.48. – P.4365.
24. *Glushkov, A.V.* Advanced Relativistic Energy Approach to Radiative Decay Processes in Multielectron Atoms and Multicharged Ions. In: *Nishikawa, K., Maruani, J., Brändas, E., Delgado-Barrio, G., Piecuch, P.* (eds) Quantum Systems in Chemistry and Physics. Progress in Theoretical Chemistry and Physics, (Springer, Dordrecht). – 2013. – Vol.26. – P.231-252.
25. *Glushkov A.V., Buyadzhi V.V., Svinarenko A.A., Ternovsky E.V.* Advanced Relativistic Energy Approach in Electron-Collisional Spectroscopy of Multicharged Ions in Plasmas. In: *Wang, Y., Thachuk, M., Krems, R., Maruani, J.* (eds) Concepts, Methods and Applications of Quantum Systems in Chemistry and Physics. Progress in Theor. Chem. and Phys. (Springer, Cham.). – 2018. – Vol 31. – P.55-69.
26. *Buyadzhi V.V., Ternovsky E.V., Glushkov A.V., Kuznetsova A.A.* Advanced Relativistic Energy Approach in Electron-Collisional and Radiative Spectroscopy of Ions in Plasmas// In: *Glushkov A.V., Khetselius O.Y., Maruani J., Brändas E.* (Eds) Advances in Methods and Applications of Quantum Systems in Chemistry, Physics, and Biology, Ser.: Progress in Theoretical Chemistry and Physics, Cham: Springer. 2021. – Vol.33. – P. 27-44.
27. *Svinarenko A.A., Khetselius O.Y., Florko T.A.* Quantum Geometry: Generalized version of an energy approach in scattering theory and its application to electron-collisional excitation of multicharged ions. Proc. Of The Intern. Geometry Centre. February 2020. – Vol. 8(3-4). – P.86-91.
28. *Khetselius O.Yu.* Optimized Relativistic Many-Body Perturbation Theory Calculation of Wavelengths and Oscillator Strengths for Li-like Multicharged Ions // Advances in Quantum Chemistry (Elsevier). –2019. – Vol.78. – P. 223-251
29. *Khetselius O.*Relativistic perturbation theory calculation of the hyperfine structure parameters for some heavy-element isotopes // Int. J. Quant.Chem. – 2009. – Vol. 109. – P.3330-3335.

30. *Khetselius O.* Relativistic calculation of the hyperfine structure parameters for heavy elements and laser detection of the heavy isotopes // Phys.Scr. – 2009. – Vol. 135.– P.014023
31. *Glushkov A.V., Ivanov L.N.* DC Strong-Field Stark-Effect: consistent quantum-mechanical approach // J.Phys.B: At. Mol. Opt. Phys. – 1993. – Vol.26. – P.L379-386
32. *Ambrosov S., Ignatenko V., Korchevsky D., Kozlovskaya V.* Sensing stochasticity of atomic systems in crossed electric and magnetic fields by analysis of level statistics // Sensor Electr. and Microsyst.Tech. – 2005. – №2 – P.19-23.
33. *Ambrosov S., Khetselius O., Ignatenko A.* Wannier-Mott exciton and H, Rb atom in a DC electric field: Stark effect // Photoelectronics. – 2008. – Vol.17. – P. 84-87.

А.А. Свинаренко, М.В. Сміщенко

Вивчення характеристик елементарних атомних процесів у плазмі неоноподібних багатозарядних іонів в рамках енергетичного підходу

АНОТАЦІЯ

Викладено теоретичні основи удосконаленого релятивістського підходу до визначення основних енергетичних, спектральних характеристик радіаційних процесів та процесів зіткнень у плазмі багатозарядних (неон-подібних) іонів) з одночасним, кількісно послідовним урахуванням складних релятивістських, міжелектронних обмінно-кореляційних ефектів та ефектів плазмового середовища. Підхід базується на поєднанні релятивістського енергетичного підходу, релятивістської калібрувально-інваріантної багаточастинкової теорії збурень з оптимізованим наближеннями Дірака-Фока-Штурма та Дебая-Хюккеля з урахуванням впливу плазмового середовища, і може бути узагальнений на випадок наявності додаткового зовнішнього електромагнітного поля. Фундаментальним моментом підходу є вибір оптимізованого нульового наближення Дірака-Фока-Штурма та застосування узгодженої процедури побудови одноквазічастинкового відповідно до принципу калібрувальної інваріантності, зокрема , шляхом мінімізації калібрувально-неінваріантних внесків у радіаційні ширини атомних (іонних) рівнів внаслідок впливу складних обмінно-кореляційних ефектів. У рамках представленої теорії визначаються сила (пеерріз) електрон-іонного зіткнення, швидкість діелектронного захоплення тощо.

Ключові слова: *радіаційні процеси та процеси зіткнень у плазмі, релятивістський енергетичний підхід, релятивістська калібрувально-інваріантна багаточастинкова теорія збурень, переріз зіткнення, швидкість діелектронного захоплення .*

Фізика аеродисперсних систем. – 2023. – № 61. – С.158-164

УДК 530.313

Ignatenko A.V., Tkach T.B., Ivanova I.V.

Odessa State Environmental University, Odessa
E-mail: ignatenkoav13@gmail.com

Chaotic dynamics of diatomic systems in an electromagnetic field: Dynamical and topological invariants

An advanced combined quantum-dynamic and chaos-geometric method for analysis, modelling, and forecasting of the chaotic dynamics of diatomic molecules in an intense electromagnetic field is presented. The method is based on the use of the non-stationary theory of the Schrödinger equation in the approximation of the density functional and the methods of the theory of chaos and dynamic systems for the analysis of time series of polarization and other characteristics of diatomic molecules in an intense electromagnetic field. In particular, the latter includes the Gottwald-Melbourne test, the correlation integral method , fractal and multifractal formalism, average mutual information, false nearest neighbours, surrogate data algorithms, analysis on the basis of the Lyapunov's exponents, Kolmogorov entropy, nonlinear forecast models based on algorithms of optimized predicted trajectories, B-spline approximations. As an illustration, the advanced data for the dynamical and topological invariants (correlation dimension, embedding dimension, Kaplan-York dimension, Lyapunov's exponents, Kolmogorov entropy, etc.) for the diatomic ZrO molecule in a linearly polarized electromagnetic field are listed.

***Key words**: diatomic systems in an electromagnetic field, chaotic dynamics, chaos-geometric approach, dynamical and topological invariants*

Introduction. Currently, the theoretical and experimental study of regular and chaotic dynamics of nonlinear processes in various classes of quantum systems (in particular, atomic and molecular systems in an external electromagnetic field) is of great interest, which is of great importance to many scientific and technical applications, etc. [1-10]. Chaos theory establishes that apparently complex irregular behaviour can be the result of a simple deterministic system with several dominant nonlinear interdependent variables. A large number of studies using ideas derived from chaos science to characterize, model, and predict the dynamics of various system phenomena have been witnessed over the last decade (see, for example, [11–23]). The results of such studies are very encouraging, as they not only showed that the dynamics of clearly irregular phenomena can be understood from a chaotic deterministic point of view, but also reported very good predictions using this approach for various systems, including those that from a classical point of view were considered non-prognostic. This is a well-known problem of modern chaos theory and dynamical systems. We should mention the interpretation of chaotic phenomena in quantum systems through the mechanism of strong nonlinear interaction and overlap of resonances (overlapping and merging resonances, "snapshots" of gas resonances, stochastization of oscillatory motion in molecules, etc). A well-known example of complex nonlinear chaotic dynamics of finite quantum systems is the chaotic dynamics of a hydrogen atom or Rydberg atoms or more complex molecular systems in an external electromagnetic field (see [1-4, 23-26]).

DOI: 10.18524/0367-1631.2023.61.291841

In this article, we present the results of applying the combined quantum-dynamic and chaos-geometric method [27-30] for analysis, modelling, and forecasting of the chaotic dynamics of diatomic molecules in an intense electromagnetic field and list the advanced data for dynamical and topological invariants, characterizing the polarization time series for the diatomic ZrO molecule in a linearly polarized electromagnetic field of high intensity.

Theoretical method. Our approach to modeling the chaotic dynamics of diatomic molecules in an intense electromagnetic field is based on two blocks, namely, the universal nonlinear analysis block (e.g.[18-23]), which in our problem actually includes the computation of time series of level populations, polarization, power spectrum, and quantum-dynamic block (e.g. [27-30]). The latter includes solutions of the time-dependent Schrödinger equation for the diatomic molecule in an electromagnetic field, computing the molecule polarization and other parameters. The chaotic behavior could be identified using the Lyapunov's exponent, the separation of two adjacent trajectories, and the Fourier transform of the temporal evolution of the system.

As the applied method has been earlier in details presented in refs. [18-23, 27-30], including the quantum-dynamic method of description of the diatomic molecule in an electromagnetic field, below we will restrict yourself only by some fundamental definitions and key ideas. The quantum-dynamic approach to a diatomic molecule in an electromagnetic field is based on the solution of the time-dependent Schrödinger equation, optimized operator perturbation theory and realistic interatomic potential. For the studied molecule we have used the results of computing in the density functional approximation (e.g. [29,30]). A molecule in the field gets the induced polarization and its high-frequency component can be determined and listed as the corresponding time series [28,30]. It is well known that a spectrum in the regular case of molecular dynamics consists of a little quantity of the well resolved lines. Principally another physical and mathematical situation occurs in the case of chaotic dynamics of molecule in a field. It is easily to understand [30] that the corresponding energy of interaction with an electromagnetic field can be much higher than the known anharmonicity constant, i.e., $W > xh\Omega$, and, as result, the corresponding spectrum in this case becomes significantly more complicated [27, 30].

The main output data of the quantum-dynamical modelling are the corresponding time series for the polarization of a molecule in a resonant electromagnetic field in a chaotic regime (e.g., [30]). In order to perform the detailed analysis of the chaotic dynamics of the molecule in an electromagnetic field through mathematical analysis of the corresponding polarization time series, and to compute the well-known fundamental topological and dynamical invariants of the system in a chaotic regime the universal chaos-geometric approach (e.g.[18-23,27-30]) has been used, in particular, the version [28,30].

In general, the chaos-geometric approach includes using a combined set of such non-linear analysis, dynamical systems and a chaos theory methods as the Gottwald-Melbourne test, the correlation integral method, algorithms of average mutual information, false nearest neighbors, surrogate data, methods of analysis based on the

Lyapunov's exponents, Kolmogorov entropy, power spectrum, nonlinear prediction models, based on algorithms of optimized predicted trajectories, B-spline approximations, neural network simulation algorithms etc (e.g.[11-18,27-30]).

It is worth to remind that the master task of mathematical modeling molecular parameter time series for analysis of dynamics of diatomic molecule in a field here is to determine the corresponding embedding dimension and to reconstruct a Euclidean space R^d large enough so that the set of points d_A can be unfolded without ambiguity [12,14,18,29]. In accordance with the embedding theorem, the embedding dimension, d_E, must be greater, or at least equal, than a dimension of attractor, d_A, i.e. $d_E > d_A$.

In order to reconstruct the corresponding attractor dimension (e.g., [12-15,18]) one could use two main standard approaches. The first approach is the well-known correlation integral analysis (e.g. [15]), which is one of the widely used techniques to investigate the signatures of chaos in a time series. The method introduces the correlation integral, $C(r)$, to distinguish between chaotic and stochastic systems. To compute the correlation integral, the standard algorithm by Grassberger-Procaccia [15] is usually used. The problem is reduced to computing the next quantity:

$$C(r) = \lim_{N\to\infty} \frac{2}{N(n-1)} \sum_{\substack{i,j \\ (1\le i<j\le N)}} H\left(r - \| y_i - y_j \|\right), \qquad (1)$$

where H is the Heaviside step function with $H(u) = 1$ for $u > 0$ and $H(u) = 0$ for $u \le 0$, r is the radius of sphere centered on $\mathbf{y}_i$ or $\mathbf{y}_j$, and N is the number of data measurements. In order to provide the strict verification of the correlation integral algorithm analysis results, it is additionally useful to apply another method, which is called as the surrogate data method [14, 18]. This approach makes use of the surrogate data, generated in accordance to the probabilistic structure underlying the original data. Here we have used the version [18, 28].

One the most important dynamical invariants of a chaotic system are the well-known Lyapunov's exponents (e.g., [14-17]). Usually these invariants are determined as asymptotic average rates. The Lyapunov's exponents are independent of the initial conditions, and do comprise an invariant measure of attractor. Usually, the computing of the Lyapunov's exponents allows quickly determine whether the system is chaotic or not. Another master invariant is the Kolmogorov entropy K_{ent} , which, according to definition, measures the average rate at which information about the state is lost with time. Numerically, the Kolmogorov entropy can be determined as the sum of the positive Lyapunov's exponents. The estimate of the dimension of the attractor is provided by the Kaplan and York conjecture:

$$d_L = j + \frac{\sum_{a=1}^{j} \lambda_a}{\left|\lambda_{j+1}\right|}, \qquad (2)$$

where j is such that $\sum_{a=1}^{j} \lambda_a > 0$ and $\sum_{a=1}^{j+1} \lambda_a < 0$, and the Lyapunov's exponents λ_a are taken in descending order. The detailed information about the cited characteristics as well as the details of the main computational algorithms to determine the topological and dynamical invariants can be found in Refs. [11-18, 27-30]).

Some results and conclusion. Below there are listed the results of computational analysis of the time dynamics for diatomic molecule ZrO in the electromagnetic field. According to [25], the parameter W of interaction of an electromagnetic radiation with a molecule is as follows:

$$W\left[\text{cm}^{-1}\right] = 120.3\left(d_0/r_0\right)\left(S/M\omega_e\right)^{1/2} \quad (3)$$

where, as usually, an electromagnetic field is standardly characterized by the following parameter: $S = cE/8\pi$ (c is the velocity of light and E is a field strength), an interatomic distance r_0 in Å, dipole moment d_o in D, ω_e in cm^{-1}, M in a.u.m., and the field parameter S in GW/cm^2. The set of the ZrO molecular constants and electromagnetic field parameters is listed in Table 1 [28,31,32].

It is easily to find that the known Chirikov chaotic parameter in our case is as follows:

$$\delta n = 2\left(Ed/B\right)^{1/2} \gg 1. \quad (4)$$

The typical theoretical time dependence of polarization for ZrO molecule in the field in a chaotic regime is presented in Ref. [28]. The number of the points and the concrete time step in analyzing the corresponding time series of polarization are as follows: $n = 7.6\cdot10^3$ and $\Delta t = 5\cdot10^{-14}$ s. In Table 2 there are listed the computational data for the correlation dimension d_2, the Kaplan-York attractor dimension (d_L), the Lyapunov's exponents (λ_a), Kolmogorov entropy (K_{entr}), the Gottwald-Melbourne parameter K_{GW}.

From table one could see that the first two Lyapunov's exponents are positive. In whole, the data on dynamical and topological parameters demonstrate the availa-

Table 1. Set of the ZrO molecular constants and electromagnetic field parameters

Parameters	PbO
$\omega_e = \hbar\Omega$ (cm^{-1})	969.7
$\omega_e x_e = x\hbar\Omega$ (cm^{-1})	6.90
B_e (cm^{-1})	0.423
D_e (cm^{-1})	$3.19\text{x}10^{-7}$
d_0 (D)	2.55
r_0 (Å)	1.72
M (a.u.m)	13.58
W (cm^{-1})	15.5-49.1

Table 2. Correlation dimension d_2, the Lyapunov's exponents (λ_i, i=1,2), the Kaplan-York attractor dimension (d_L), the Kolmogorov entropy (K_{entr}), the Gottwald-Melbourne parameter K_{GW}

Molecule	d_2	λ_1	λ_2	d_L	K_{entr}	K_{GW}
ZrO	2.76	0.147	0.018	2.53	0.165	0.73

bility of the dynamical chaos elements (indeed the low-dimensional attractor) in behavior of diatomic molecule ZrO, interacting with electromagnetic field.

To conclude, an advanced version of the quantum-dynamic and chaos-geometric method is adapted for modelling the chaotic dynamics of diatomic molecules in an intense electromagnetic field, which is based on the theory of the time-dependent Schrödinger equation and the apparatus for modelling, analysis, forecasting time series of polarization and other characteristics of molecules using such chaos theory methods as the Gottwald-Melbourne test, the correlation integral method, the algorithms of average mutual information, false nearest neighbors, surrogate data, methods of analysis based on the Lyapunov's exponents, Kolmogorov entropy, etc.

References:

1. *Berman G., Bulgakov E., Holm D.* Nonlinear resonance and dynamical chaos in diatomic molecule driven by a resonant IR field// Phys. Rev. A. – 1995. –Vol.52. – P. 3074-3062.
2. *Zhang C., Katsouleas T., Joshi C.* Harmonic frequency generation & chaos in laser driven molecular vibrations. In Proc. of Short-wave length. Physics with Intense Laser Pulses, San-Diego. 1993.
3. *Glushkov A., Ternovsky V., Buyadzhi V, Prepelitsa G.* Geometry of a relativistic quantum chaos: New approach to dynamics of quantum systems in electromagnetic field and uniformity and charm of a chaos. Proc. Int. Geom. Center. – 2014. – Vol.7(4). – P.60-71.
4. *López G., Mercado A.* Classical chaos on double nonlinear resonances in diatomic molecules // J. Mod. Phys. – 2015. – Vol.6. – P.496-509.
5. *Oolg M., Nicklass A., Stoll H.* On the dipole moment of PbO // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol.99 (5). – P.3614-3622.
6. *Glushkov A.V., Ivanov L.N.* DC strong-field Stark effect: consistent quantum-mechanical approach // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 1993. – Vol.26. – P.L379-386.
7. *Glushkov A.V.* Relativistic Quantum Theory. Quantum mechanics of Atomic Systems. – Odessa: Astroprint, 2008.
8. *Khetselius O.Y.* Hyperfine structure of atomic spectra. – Odessa: Astroprint, 2008.
9. *Khetselius O.Y.* Quantum structure of electroweak interaction in heavy finite Fermi-systems. – Odessa: Astroprint, 2011.
10. *Khetselius O.Y., Florko T.A., Svinarenko A.A., Tkach T.B.* Radiative and collisional spectroscopy of hyperfine lines of the Li-like heavy ions and Tl atom in atmosphere of inert gas // Phys.Scripta (IOP). – 2013. – T. 153 – P. 014037.
11. *Gottwald G.A., Melbourne I.* A new test for chaos in deterministic systems // Proc. Roy. Soc. London. Ser.A: Math.-Phys. Sci. – 2004. – Vol. 460. – P. 603–611
12. *Kennel M., Brown R., Abarbanel H.* Determining embedding dimension for phase-space reconstruction using a geometrical construction // Phys.Rev.A. – 1992. – Vol. 45. – P.3403-3411.
13. *Glushkov A.V., Svinarenko A.A., Loboda A.V.* Theory of neural networks on basis

of photon echo and its program realization. – Odessa: TEC, 2003.
14. *Packard N.H., Crutchfield J.P., Farmer J.D., Shaw R.S.* Geometry from a time series // Phys. Rev. Lett. – 1980. – Vol. 45. – P. 712–716.
15. *Grassberger P., Procaccia I.* Measuring the strangeness of strange attractors// Physica D. – 1983. – Vol. 9. – P. 189–208.
16. *Schreiber T.* Interdisciplinary application of nonlinear time series methods // Phys. Rep. – 1999. – Vol.308. – P. 1–64.
17. *Sano M., Sawada Y.* Measurement of the Lyapunov spectrum from a chaotic time series // Phys. Rev. Lett. – 1985. – Vol. 55. – P. 1082–1085.
18. *Glushkov A.V.* Methods of a Chaos Theory. – Odessa: Astroprint, 2012.
19. *Glushkov A.V., Svinarenko A.A., Khetselius O.Y.* Modeling an ecological state of environment with accounting radioactive contamination, radionuclides transfer. – Odessa: TES, 2019.
20. *Glushkov A., Khetselius O., Brusentseva S., Duborez A.*Modeling chaotic dynamics of complex systems with using chaos theory, geometric attractors, quantum neural networks // Proc Int. Geom. Center. – 2014. – Vol.7(3). – P.87-94.
21. *Khetselius O.Y.* Forecasting evolutionary dynamics of chaotic systems using advanced non-linear prediction method // Dynamical Systems Applications, Eds. J. Awrejcewicz et al. – 2013. – Vol.T2. – P.145-152.
22. *Glushkov A.V., Prepelitsa G.P., Svinarenko A.A., Khetselius O.Y.* Geometry of Chaos 1: Theoretical foundations of a consistent combined approach // Proc. of Intern. Geometry Center. – 2013. – Vol.6(1). – P.67-79.
23. *Glushkov, A.V.; Khetselius, O.Yu.; Svinarenko, A.A.; Serbov, N.G.* The sea and ocean 3D acoustic waveguide: rays dynamics and chaos phenomena // J. Acoust. Soc. Amer. – 2008. – Vol.123(5). – P.3625.
24. *Serbov N., Svinarenko A.* Wavelet and multifractal analysis of oscillations in system of couled autogenerators in chaotic regime // Photoelectronics. – 2006. – Vol.15. – P.27-34.
25. *Serbov N., Svinarenko A.* Wavelet and multifractal analysis of oscillations in a grid of couled autogenerators // Photoelectronics. – 2007. – Vol.16. – P.53-56.
26. *Bunyakova Y., Glushkov A., Fedchuk A., Serbov N., Svinarenko A., Tsenenko I.* Sensing non-linear chaotic features in dynamics of system of coupled autogenerators: multifractal analysis // Sensor Electr. and Microsyst. Techn. – 2007. – Issue 1. – P.14-17.
27. *Glushkov A.V., Ignatenko A.V., Kuznetsova A.V., et al* Nonlinear Dynamics of Atomic and Molecular Systems in an Electromagnetic Field: Deterministic Chaos and Strange Attractors// In: Perspectives in Dynamical Systems II: Mathematical and Numerical Approaches Series: Springer Proceedings in Mathematics & Statistics, Cham: Springer. – 2021. – Vol.363. – P.11-120;
28. *Ignatenko A., Buyadzhi A., Buyadzhi V., Kuznetsova, A., Mashkantsev A., Ternovsky E.* Nonlinear chaotic dynamics of quantum systems: molecules in an electromagnetic field // Advances in Quant Chem. – 2019. – Vol.78. – P.149-170.
29. *Glushkov A., Buyadzhi V., Kvasikova A., Ignatenko A., Kuznetsova A., Prepelitsa G., Ternovsky V.* Non-Linear chaotic dynamics of quantum systems: Molecules in an electromagnetic field and laser systems // In: Quantum Systems in Physics,

Chemistry, and Biology. Springer, Cham. – 2017. – Vol.30. – P.169-180.
30. *Mashkantsev A.; Ignatenko A.V., Kirianov S., Pavlov E.V*. Chaotic dynamics of diatomic molecules in an electromagneic field // Photoelectronics. – 2018. – Vol.27. – P. 103-112.
31. *Pettersson A., Koivisto R., Lindgren P., Lundevall S., Royen P., Sassenberg U., ShiW.* The electric dipole moment of the *B*1Π state of ZrO // J. Mol. Spectr. – 2000. – Vol.200. – P.65-71.
32. *Huber K.P., Herzberg G*. Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of Diatomic Molecules. – New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1979.

Г.В. Ігнатенко, Т.Б. Ткач, І.В. Іванова

Хаотична динаміка двоатомних систем в електромагнітному полі: Динамічні та топологічні інваріанти

АНОТАЦІЯ

Представлено удосконалений комбінований квантово-динамічний та хаос-геометричний метод до аналізу, моделювання, прогнозування хаотичної динаміки двоатомних молекул в інтенсивному електромагніт-ному полі. Метод базується на використанні нестаціонарної теорії рівняння Шредінгеру в наближенні функціоналу густини і методів теорії хаосу та динамічних систем для аналізу часових рядів поляризаційних та інших характеристик двоатомних молекул в інтенсивному електромагніт-ному полі. Методи теорії хаосу та систем включать, зокрема, тест Gottwald-Melbourne, метод кореляційного інтегралу, мультіфрактальний формалізм, алгоритми середньої взаємної інформації, хибних найближчих сусідів, сурогатних даних, методи аналізу на основі показників Ляпунова, ентропії Колмогорова, моделі нелінійного прогнозу на основі алгоритмів оптимізованих передбачених траєкторій, B-сплайнових апроксимації та нейромережевих алгоритмів тощо. В якості ілюстрації наведені дані обчислень динамічних і топологічних інваріантів (кореляційна розмірність, розмірність вкладення, розмірність Каплана-Йорка, показники Ляпунова, ентропія Колмогорова і т.і.) для двохатомної молекули ZrO в лінійно поляризованому електромагнітному полі високої інтенсивності.

Ключові слова: *двоатомні системи в електромагнітному полі, хаотична динаміка, хаос-геометричний підхід, динамічні та топологічні інваріанти*

Фізика аеродисперсних систем. – 2023. – № 61. – С.165-175

ГАЗОДИНАМІКА

УДК 539.328

Khetselius O.Y., Glushkov A.V., Stepanenko S.M., Svinarenko A.A.

Odessa State Environmental University, Odessa
*E-mail:*math.odeku@gmail.com

New theoretical approach to dynamics of heat-mass-transfer, thermal turbulence and air ventilation in atmosphere of an industrial city II. Spectrum of thermal turbulence

In this paper we go on a development of consistent theoretical approach to modelling the turbulent regime in the atmosphere of the industrial cities and present the analytical foundations of a new model of thermal turbulence spectrum for atmosphere of an industrial city. Special attention is paid to general analytical aspects for accounting of the phenomenon of wave or vortex diffusion, which is usually ignored in most works on atmospheric ventilation modelling. Redistribution of energy over the spectrum of eddy sizes is usually called a spectral transformation, the study of which is possible only under the condition of real introduction of nonlinearity into the equation of turbulent motion. The approach presented is implemented into the general theory of heat-mass-transfer, thermal turbulence and air ventilation in atmosphere of an industrial city, including an improved theory of atmospheric circulation in combination with the hydrodynamic modelling, method of a complex geophysical plane field and the Arakawa-Schubert approach to a quantitative description of convective instability in the city's atmosphere.

Key words*: physics of industrial city's atmosphere, heat-mass-transfer, thermal turbulence, air ventilation in atmosphere***, *vortex diffusion.*

Introduction. One of the most important problems of the modern physics of aerodispersed systems, atmospheric and climate systems, physics of atmosphere of the urban systems and industrial cities is study of an energy-, heat-, mass-transfer in atural continuous environments (e.g.[1-8]). Practically all known modern, as a rule, simplified, approaches allow to estimate the temporal and spatial structure of air ventilation in an atmosphere, a transfer of harmful substances in an atmosphere of the industrial cities significantly and use as the simple molecular diffusion models as system of regression equations (e.g. [7-20]). Disadvantages of these approaches are well known and became very critical if, for example, the atmosphere contains elements of convective instability.

In our previous papers [21-26] we develop the theoretical foundations of a new energy, angle momentum and entropy balance approach to modelling climate and macroturbulent atmospheric dynamics, heat and mass transfer at macroscale as well as its partial theoretical approach to dynamics of heat-mass-transfer, thermal turbulence and air ventilation in atmosphere of an industrial city. The latter includes an advanced theory of atmospheric circulation in combination with the hydrodynamic prediction model (with quantitatively correct account of turbulence in the atmosphere at local scales) and the Arakawa-Schubert model of cloud convection as well as new

DOI: 10.18524/0367-1631.2023.61.291656

theoretical approach to dynamics of heat-mass-transfer, thermal turbulence (as in a heat island zone as in a city's periphery) and air ventilation in atmosphere of an industrial city.

In this paper we go on a development of consistent adequate approach to modelling the turbulent regime in the atmosphere of the industrial cities and present the key elements of a new model of thermal turbulence spectrum of an industrial city. Special attention is paid to general analytical aspects for accounting of the phenomenon of wave or vortex diffusion, which is usually ignored in most works on atmospheric ventilation modelling. Redistribution of energy over the spectrum of eddy sizes is usually called a spectral transformation, the study of which is possible only under the condition of real introduction of nonlinearity into the equation of turbulent motion. All above said determines the construction of a macro- and mesometeorological theoretical foundations of a fundamentally new "Green City" technology, which is associated with the development of a complex of new nonlinear-stochastic hydrodynamic models for the quantitative description of the dynamics of atmospheric ventilation of large industrial cities, taking into account meteorological, anthropogenic, orographic and other factors, a new generalized approach to the analysis and modeling of anthropogenic pollution of the atmosphere of industrial cities (which is based on the optimized theory of atmospheric ventilation in an industrial city in combination with a hydrodynamic forecast model with quantitative consideration of turbulence in the atmosphere of the urban area, methods of the complex geophysical field theory and the Arakawa-Schubert approach to the quantitative description of convective instability applied to the modeling of heat-mass transfer and air ventilation in the atmosphere of an industrial city (e.g. [5, 7, 8, 18-25]).

A new approach to modelling the turbulent regime in the atmosphere of industrial places. In order to make modelling a turbulent regime in atmosphere of a industrial city (e.g. [7, 8, 21, 22]), an adequate model should be presented to predict coupling moments, which is described by the Reynolds system of variables, which introduces the concept of the average and fluctuation flow, and itself:

$$u = \overline{u} + u',\ v = \overline{v} + v',\ \omega = \overline{\omega} + \omega',\ \Phi = \overline{\Phi} + \Phi',\ \theta = \overline{\theta} + \theta', \qquad (1)$$

where m as usually, Φ is a pressure, θ is a potential temperature; u, v, ware the velocity components. Then the Reynolds equations are written in the standard form:

$$\frac{\partial \overline{u}_j}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\overline{u}_k \overline{u}_j + \overline{u'_k u'_j}\right) = -\frac{\partial \overline{p}}{\partial x_j} - \delta_{j3}\frac{g\overline{\theta}}{\theta_0} \qquad (2)$$

$$u_1 = u,\ u_2 = v,\ u_3 = \omega,\ \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & npu \quad i \neq j \\ 1 & \quad\ \ i = j \end{cases},$$

And if the index in the monomial expression is repeated twice, it means subsummation from 1 to 3. Further it is natual to add the the standard thermodynamics equation:

$$\frac{\partial \overline{\theta}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\overline{u}_k \overline{\theta} + \overline{u'_k \theta'}\right) = 0. \qquad (3)$$

Usually, the Reynolds stresses in turbulent motion are parameterized as follows:

$$\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\overline{u'_k u'_j}\right) = k\Delta\overline{u}_j;\ \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\overline{u'_k\theta'}\right) = k\Delta\overline{\theta} \tag{4}$$

where k is a turbulence coefficient, which differs significantly in size for turbulent horizontal vortices, horizontally vertical and purely vertical vortices. The usual atmospheric parameterization with the turbulence coefficient with a very large degree of approximation is used in models of the surface layer, where the concept of isotropy of the vortex motion in all three directions of space is accepted. But in our case of a turbulent atmosphere of an industrial city where turbulent eddies in the horizontal direction differ little in scale from vertical ones, such an approximation is absolutely unacceptable. Therefore, it is necessary to apply equations for predicting the Reynolds stresses, which will become the basis of the closure model for nonlinear processes [7, 8]. The derivation of these equations is carried out on the basis of equations (2) according to the following rule:

$$\frac{\partial u'_j}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\overline{u}_j u'_k + \overline{u}_k u'_k + u'_j u'_k - \overline{u'_j u'_k}\right) = \frac{\partial p'}{\partial x_j} - \sigma_{j3}\frac{g\theta'}{\theta_0}$$

$$\frac{\partial\theta'}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\overline{\theta}u'_k + \overline{u}_k\theta' + u'_k\theta' - \overline{u'_k\theta'}\right) = 0. \tag{5}$$

The system of closing equations can be written in the following form:

$$\frac{\partial\overline{u'_i u'_j}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\overline{u}_k\overline{u'_i u'_j} + \overline{u'_k}\,\overline{u'_i u'_j}\right) = \frac{\partial\overline{p'u'_i}}{\partial x_j} + \frac{\partial\overline{p'u'_j}}{\partial x_i} =$$

$$-\overline{u'_i u'_k}\frac{\partial\overline{u}_j}{\partial x_k} - \overline{u'_j u'_k}\frac{\partial\overline{u}_i}{\partial x_k} - \frac{g}{\theta_0}\left(\delta_{i3}\overline{u'_j\theta'} + \delta_{j3}\overline{u'_i\theta'}\right) + \Phi'\left(\frac{\partial u'_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u'_j}{\partial x_i}\right);$$

$$\frac{\partial\overline{u'_i\theta'}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\overline{u}_k\cdot\overline{u'_i\theta'} + \overline{u'_k u'_i\theta'}\right) + \frac{\partial\overline{p'\theta'}}{\partial x_i} = \Phi'\frac{\partial\overline{\theta}'}{\partial x_i} - \overline{u'_i u'_k}\frac{\partial\overline{\theta}}{\partial k} - \overline{\theta}'\overline{u}'_k\frac{\partial\overline{u}_j}{\partial x_k} - \delta_{i3}\frac{g}{\theta_0}\theta'^2;$$

$$\frac{\partial\overline{\theta'^2}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\overline{u}_k\cdot\overline{\theta'^2} + \overline{u'_k}\,\overline{\theta'^2}\right) = -2\overline{u'_k\theta'}\frac{\partial\overline{\theta}}{\partial x_k}. \tag{6}$$

As a result, we have 16 equations regarding the Reynolds stress and moments of connection of velocity pulsations with entropy pulsations, since

$$dS = c_p\cdot d\cdot\ln\theta, \tag{7}$$

where S is entropy, c_p is the specific heat capacity of the isobaric process.

Then $b^2=\overline{u'_k u'_k}$ is the kinetic energy of fluctuation; θ'^2 is a measure of process activity, which is directly related to the entropy dispersion S; $\overline{u'_i\theta'}$ is a measure of the relationship between dynamic deformations and the activity of the process.

The unknown quantities in the system of equations (6) can be combined into the so-called 4-tensor [7, 8]:

$$\begin{vmatrix} \overline{u_1'^2} & \overline{u_1'u_2'} & \overline{u_1'u_3'} & \overline{u_1'\theta'} \\ \overline{u_2'u_1'} & \overline{u_2'^2} & \overline{u_2'u_3'} & \overline{u_2'\theta'} \\ \overline{u_3'u_1'} & \overline{u_3'u_2'} & \overline{u_3'^2} & \overline{u_3'\theta'} \\ \overline{\theta'u_1'} & \overline{\theta'u_2'} & \overline{\theta'u_3'} & \overline{\theta'^2} \end{vmatrix}. \quad (7)$$

To solve the equations of system (7), it is necessary to know the method of calculating the following values:

$$\overline{u_i'u_j'u_k'};\ \overline{u_i'u_j'\theta'};\ \overline{p'\left(\frac{\partial u_i'}{\partial x_j}+\frac{\partial u_j'}{\partial x_i}\right)};\ \overline{p'\frac{\partial \theta_i'}{\partial x_i}}. \quad (8)$$

To do this, let's represent quantities (8) in the form of certain linear combinations of the tensor component (8) and the parameter $b^2=\overline{u_k'u_k'}$, which corresponds to the kinetic energy of fluctuations, can be found from the equation (with physical explanations of any term):

$$\frac{\partial b}{\partial t} + \frac{\partial u_k b^2}{\partial x_k} + \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\overline{u_k'u_i'u_j'} + 2\overline{u_k'p'}\right) = -2\overline{u_k'u_i'}\frac{\partial u_i}{\partial x_k} - 2\frac{g}{\theta_0}\overline{\omega'\theta'} \quad (9)$$

Advection | Turbulent diffusion | Effect of forces of tension | Interaction of Reynolds tension & averaged motion | Generation for account of swimming forces

Here g is the magnitude of the acceleration vector due to the planet's gravity, θ_0 is the equilibrium potential temperature; θ', p' are departures from equilibrium values. The equations for the velocity's correlates are in details listed in [7, 8] and Components of tensor of the turbulent tensions are (spectral modes of velocity field):

$$\hat{V}^2 = \sum_{k=1}^{\infty}\sum_{s=-k}^{k} V_{k,s}T_{1,s}^{k}\left(\sum_{q=1}^{\infty}\sum_{j=-q}^{q} V_{q,j}T_{1,j}^{q}\right) = \sum_{k=1}^{\infty}\sum_{s=-k}^{k}\sum_{q=1}^{\infty}\sum_{j=-q}^{q} V_{k,s}V_{q,j}\times\sum_{\nu=|k-q|}^{k+q}\sigma_{1,1,2}^{k,q,\nu}\sigma_{s,j,s+j}^{k,q,\nu}T_{2,s+j}^{\nu} = \overline{v_1'v_1'} = b^2, \quad (10)$$

Then, according to the well-known closing hypotheses, it is possible to write a system of relevant equations that are usually used for models of the surface layer of the atmosphere:

$$\overline{u_i'u_j'u_k'} = -b\lambda_1\left(\frac{\partial\overline{u_iu_j}}{\partial x_k}+\frac{\partial\overline{u_iu_k}}{\partial x_j}+\frac{\partial\overline{u_ju_k}}{\partial x_i}\right);\ \overline{u_k'u_j'\theta'} = -b\lambda_2\left(\frac{\partial\overline{u_k'\theta'}}{\partial x_j}+\frac{\partial\overline{u_j'\theta'}}{\partial x_k}\right);$$

$$\overline{u_i'\theta'^2} = -b\lambda_3\left(\frac{\partial\overline{\theta'^2}}{\partial x_i}\right);\ \overline{p'\frac{\partial\theta_i'}{\partial x_i}} = -\frac{b}{3l_1}\overline{u_i\theta'} - \frac{1}{3}\delta_{i3}\frac{g}{\theta_0}\overline{\theta'^2};$$

$$\overline{p'\left(\frac{\partial u_i'}{\partial x_j}+\frac{\partial u_j'}{\partial x_i}\right)} = -\frac{b}{3l_1}\left(\overline{u_iu_j}-\frac{1}{3}\delta_{ij}b^2\right)+cb^2\left(\frac{\partial\overline{u}_i}{\partial x_j}+\frac{\partial\overline{u}_j}{\partial x_i}\right); \quad (11)$$

Here c, l_1, λ_i are constants that specify the scale of turbulent eddies and the degree of their influence on the average motion, as well as the anisotropy of atmospheric turbulence. The theories of closure of systems (6) by relations (11) are universal for all turbulent flows. Specifically for the atmosphere, they are used for the

boundary layer, but in a one-dimensional version, namely along the vertical coordinate: $x_3=z$.

For a specific task (determination of turbulence in the thermal "cap" of a concrete industrial city, for example, Odessa or Aleppo or Hamburg or New York etc), it would be correct to abandon the universal closing theories of the components of the tensor (7) and apply the estimation of the energy spectra of its components in the weight fraction of the component b^2, that is, the kinetic energy of turbulent eddies . For example, if $Q_{ij}\left(x_1,x_2,x_3,t\right)$ are the elements of tensor (7), then its reciprocal inverse transformation into an energy structure is [7, 8]:

$$Q_{i,j}\left(x_1,x_2,x_3,t\right)=\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int E_{i,j}\left(k_1,k_2,k_3,t\right)\exp\left[i\left(k_1x_1+k_2x_2+k_3x_3\right)\right]dk_1dk_2dk_3,$$

$$E_{i,j}\left(k_1,k_2,k_3,t\right)=\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int Q_{i,j}\left(x_1,x_2,x_3,t\right)\exp\left[-i\left(k_1x_1+k_2x_2+k_3x_3\right)\right]dx_1dx_2dx_3. \quad (12)$$

Next, we apply a comparative energy assessment $E_{i,j}$ for all components Q_{ij}. It is natural that $E_{1,1}=E_{2,2}$, while$E_{3,3}$ significantly differs. With isotropic turbulence in all three directions, the energy estimation process is simplified. Since we are interested in the ventilation of the city in the horizontal direction, we will limit ourselves to a comparative assessment $b=E_{1,1}$.

Further, while developing the theory of turbulent regime in atmosphere of an industrial city, operators of approximation of the energy spectrum are applied with the help of a linear operator of the type (11) and a coupling coefficient (the turbulence coefficient). The components of tensors of the second and third rank describe the processes of nonlinear diffusion and interaction with the mean motion. During diffusion, the process of crushing large vortices into smaller ones is carried out, and when interacting with the average movement, in addition to crushing, there is also a reverse process in nature, during which the size of turbulent vortices stabilizes.

The linear operator is capable of approximating only the linear step part of this process, and equally at all intervals of the spectrum. This is the main drawback of linear closing theories, i.e., in linear closing, only the process of fragmentation (dissipation) takes place over the entire spectrum interval and there is no process of thickening of turbulent vortices due to the merging of energies of small vortices. This clearly contradicts real natural processes, because the laminar flow, passing into the turbulent flow regime, breaks down on the inhomogeneities of the friction layer, which are not directly related to the nature of the turbulence itself. The vortices, entering the free flow mode, should stabilize in size depending on the molecular viscosity of the carrier or on the turbulent viscosity of previously existing turbulent molecules in the medium. It is obvious that the flow, passing through urban buildings, for example, due to collision with it, breaks into a series of vortices that are not balanced with the physical properties of its carrier, and then in free flow it stabilizes in both directions of the spectral interval. Such an effect can be convincingly described within the framework of fractal approaches. The same effect occurs in oncoming traffic streams that merge. This is where the term "turbulent viscosity" becomes clear, which is a pure form of molecular friction.

It is important to note that, since the meaning of the researched process lies in the correct description of the process of stabilization of turbulent vortexes, which are directed differently on separate intervals of the spectrum, then the linear theory naturally only distorts the solution, without introducing useful information into it. According to the linear theory, diffusion from the source is uniformly spread by a spot in isotropic space, while in real diffusion, impurities are captured by large vortices and carried by the flow to much greater distances. This process was called wave or vortex diffusion. It should be noted that this completely clear aspect is still ignored in most works on atmospheric ventilation modelling. Redistribution of energy over the spectrum of eddy sizes is usually called a spectral transformation, the study of which is possible only under the condition of real introduction of nonlinearity into the equation of turbulent motion. In principle, the phenomenon of vortex diffusion must first be described within the framework of an adequate nonlinear theory. This, however, provokes a significant complication of the mathematical apparatus, as in all nonlinear problems.

In the event of a collision of streams with real urban buildings, this transformation process is the main one (and there is no the dissipation of energy into the spectrum of micro-pulsations). Such dissipation was justified in the case of long-term movement of the flow over a substrate surface with uniform roughness (for example, over a forest, sea or field). In the conditions of the city, impurities from the source of pollution can be transferred to much greater distances than during normal diffusion, which introduces ambiguities and creates known problems during the development of recreational activities. As a rule, the application of linear theories of turbulence for the territory of the city is unpromising. This explains why there is still no scientifically based program for the theoretical study of the processes of the spread of harmful impurities in the atmosphere of industrial cities. Moreover, at present, in the conditions of the growth and emergence of new modern megacities, as a rule, the analysis of possible atmospheric ventilation is not carried out, taking into account physical, geographical, climatic, chemical and other factors.

A new model of thermal turbulence spectrum of an industrial city. Let us consider further the effect of thermal turbulence in an industrial city. It is interesting to note that the processes in the thermal "cap" of the city can be determined by analogy with the known soliton of fog formation of the "local" type (e g. [21-23]), which has its own wave and turbulent structure. These structures are tightly connected to each other. Namely, the energy spectra of harmonics of Fourier or Fourier-Bessel transformations can be considered as a spectrum of waves and as a spectrum of turbulent eddies. This is clear from the theories of energy estimates of the spectrum of turbulent pulsations for the urban system. Spectral transformation formulas (12) use the spectral basis of Fourier series, or the Fourier integral. At the same time, the spectral basis of the Fourier-Bessel series for the Fourier-Bessel integral corresponds more closely to the equations of atmospheric dynamics (see, for example, [7,8]).

Given the fact that the spectral-energy function of turbulence is developed only for the Fourier integral, it is more convenient to express it for the Fourier-Bessel basis using, for example, the theory developed in [7,8] in spherical functions, and then use

in specific algorithms of the formula of connection of spherical functions with Bessel functions. The searched formula has the following standard form:

$$\lim_{n\to\infty}\left[\frac{1}{n^m}P_n^m\left(1-\frac{z_2}{2n_2}\right)\right]=J_m(z). \tag{13}$$

In Eq. (13) P_n^m is the adjoined Legendre polynomial, J_m is the Bessel function of the first kind. The most notable property of the tensor vector of spherical functions $T_{m,n}^l$ is that they satisfy the multiplication formula:

$$T_{m,n}^l T_{p,s}^k=\sum_{v=|k-l|}^{k+l} C_{m,p,m+p}^{l,k,v} C_{n,s,n+s}^{l,k,v} T_{m+p,n+s}^v, \tag{14}$$

Here $C_{m,p,m+p}^{l,k,v}$, $C_{n,s,n+s}^{l,k,v}$ are the Clebsch-Jordan coefficients, which can be calculated by the standard formula:

$$C_{\mathrm{j,k,j+k}}^{l_1,l_2,\mathrm{l}}\sqrt{\frac{(2l+1)(l_1+j)!(l-j-k)!(l-l_1+l_2)!(l_1+l_2-l)!(l_1+l_2+l+1)!}{(l_1-j)!(l_2+k)!(l_2-k)!(l+j+k)!(l+l_1-l_2)!}}\times$$
$$\times\sum_{s=\max(j+k,l_1-l_2)}^{l}\frac{(-i)^{l_1+k-s}(l+s)!(l_2+s-j)}{(1-s)!(s-j-k)!(s-l+1+l_2)!(l_1+l_2+s+1)!} \tag{15}$$

where the lower left index vector-tensor of spherical functions determines the tensor-component number of the set (basis) of these functions for each of the components of the tensor (in our case, the tensor of turbulent stresses). These quantities are well known in quantum mechanics (the useful review is in Refs.[26-28]). By the way, the quantum algorithms (see detailed description in e.g. [26-30]) are useful in solving problems studied here. Let us further introduce the expansion (see, for example, [7, 8]):

$$\widehat{V}=-V_\varphi-iV_\theta=\sum_{l=1}^{\infty}\sum_{n=-l}^{l}V_{l,n}T_{1,n}^l;\qquad \widehat{U}=-U_\varphi-iU_\theta=\sum_{l=1}^{\infty}\sum_{n=-l}^{l}V_{l,n}T_{-1,n}^l;$$
$$V_r=\sum_{l=1}^{\infty}\sum_{n=-l}^{l}W_{l,n}T_{0,n}^l \tag{16a}$$

where

$$V_{l,n}=v_{l,n}+iv_{l,n};\ U_{l,n}=u_{l,n}+iu_{l,n},\ W_{l,n}=w_{l,n}+iw_{l,n};\ T_{1,n}^l=e^{in\varphi}P_{1,n}^l(\cos\theta);$$
$$T_{-1,n}^l=e^{in\varphi}P_{-1,n}^l(\cos\theta);\ T_{0,n}^l=e^{in\varphi}P_{0,n}^l(\cos\theta). \tag{16b}$$

The components of turbulent stress tensor are the result of multiplication of series:

$$\widehat{V^2}=\sum_{k=1}^{\infty}\sum_{s=-k}^{k}V_{k,s}T_{l,s}^k\left[\sum_{q=1}^{\infty}\sum_{j=-q}^{\infty}V_{q,j}T_{1,j}^q\right]=\sum_{k=1}^{\infty}\sum_{s=-k}^{k}\sum_{j=-q}^{\infty}\sum_{q=1}^{q}V_{k,s}V_{q,j}\sum_{v=|k-q|}^{k+q}C_{1,1,2}^{k,q,v}C_{s,j,s+j}^{k,q,v}T_{2,s+j}^v,$$

$$\widehat{V}\widehat{U}=\sum_{k=1}^{\infty}\sum_{s=-k}^{k}V_{k,s}T_{l,s}^k\left[\sum_{q=1}^{\infty}\sum_{j=-q}^{\infty}U_{q,j}T_{-1,j}^q\right]=\sum_{k=1}^{\infty}\sum_{s=-k}^{k}\sum_{j=-q}^{\infty}\sum_{q=1}^{q}V_{k,s}U_{q,j}\sum_{v=|k-q|}^{k+q}C_{1,-1,0}^{k,q,v}C_{s,j,s+j}^{k,q,v}T_{0,s+j}^v,$$

$$\widehat{V}V_r=\sum_{k=1}^{\infty}\sum_{s=-k}^{k}V_{k,s}T_{l,s}^k\left[\sum_{q=1}^{\infty}\sum_{j=-q}^{\infty}W_{q,j}T_{0,j}^q\right]=\sum_{k=1}^{\infty}\sum_{s=-k}^{k}\sum_{j=-q}^{\infty}\sum_{q=1}^{q}V_{k,s}W_{q,j}\sum_{v=|k-q|}^{k+q}C_{1,0,1}^{k,q,v}C_{s,j,s+j}^{k,q,v}T_{1,s+j}^v \tag{17}$$

At the same time onse should write:

$$\widehat{U}\widehat{V} = \widehat{V}\widehat{U}\,;\; V_r\widehat{V} = \widehat{V}V_r\,;\; V_r\widehat{U} = \widehat{U}V_r \tag{18a}$$

on the basis of the symmetry of the tensor component. In spectral form, this follows from the fact that:

$$\widehat{U}\widehat{V} = \sum_{k=1}^{\infty}\sum_{s=-k}^{k} V_{k,s}T^{k}_{-l,s}\left[\sum_{q=1}^{\infty}\sum_{j=-q}^{\infty} U_{q,j}T^{q}_{1,j}\right] = \sum_{q=1}^{\infty}\sum_{j=-q}^{q} U_{q,j}T^{q}_{-l,j}\left[\sum_{k=1}^{\infty}\sum_{s=-k}^{k} V_{k,s}T^{k}_{1,s}\right],$$

$$\widehat{V^2} = \sum_{k=1}^{\infty}\sum_{s=-k}^{k} V_{k,s}T^{k}_{-1,s}\left[\sum_{q=1}^{\infty}\sum_{j=-q}^{\infty} V_{q,j}T^{q}_{-1,j}\right] = \sum_{k=1}^{\infty}\sum_{s=-k}^{k}\sum_{q=1}^{\infty}\sum_{j=-q}^{q} V_{k,s}V_{q,j}\sum_{v=|k-q|}^{k+q} C^{k,q,v}_{-1,-1,-2}C^{k,q,v}_{s,j,s+j}T^{v}_{-2,s+j},$$

$$\widehat{U}V_r = \sum_{k=1}^{\infty}\sum_{s=-k}^{k} V_{k,s}T^{k}_{-l,s}\left[\sum_{q=1}^{\infty}\sum_{j=-q}^{\infty} W_{q,j}T^{q}_{0,j}\right] = \sum_{k=1}^{\infty}\sum_{s=-k}^{k}\sum_{q=1}^{\infty}\sum_{j=-q}^{q} U_{k,s}W_{q,j}\sum_{v=|k-q|}^{k+q} C^{k,q,v}_{-1,0,-1}C^{k,q,v}_{s,j,s+j}T^{v}_{-1,s+j},$$

$$V_r^2 = \sum_{k=1}^{\infty}\sum_{s=-k}^{k} W_{k,s}T^{k}_{0,s}\left[\sum_{q=1}^{\infty}\sum_{j=-q}^{\infty} W_{q,j}T^{q}_{0,j}\right] = \sum_{k=1}^{\infty}\sum_{s=-k}^{k}\sum_{q=1}^{\infty}\sum_{j=-q}^{q} W_{k,s}V_{q,j}\sum_{v=|k-q|}^{k+q} C^{k,q,v}_{0,0,0}C^{k,q,v}_{s,j,s+j}T^{v}_{0,s+j}. \tag{18b}$$

It is obvious from formulas (18) that the tensor of turbulent stresses decomposes the corresponding components into series by vector-tensor-spherical functions of a certain set indicated by the left subscript:

$$\begin{vmatrix} \widehat{V^2} & \widehat{V}\widehat{U} & \widehat{V}V_r \\ \widehat{U}\widehat{V} & \widehat{U^2} & \widehat{U}V_r \\ V_r\widehat{V} & V_r\widehat{U} & V_r^2 \end{vmatrix} = \sum_{l=1}^{\infty}\sum_{n=-l}^{l} \begin{vmatrix} \left[V^{(2)}_{l,n}\right]T^{l}_{2,n} & \left[VU_{l,n}\right]T^{l}_{0,n} & \left[VV_{rl,n}\right]T^{l}_{1,n} \\ \left[VU_{l,n}\right]T^{l}_{0,n} & \left[U^{(2)}_{l,n}\right]T^{l}_{-2,n} & \left[UV_{rl,n}\right]T^{l}_{-1,n} \\ \left[VV_{rl,n}\right]T^{l}_{1,n} & \left[UV_{rl,n}\right]T^{l}_{-1,n} & \left[V^{(2)}_{r\,l,n}\right]T^{l}_{0,n} \end{vmatrix}. \tag{19}$$

Here, the coefficients of the expansion into the corresponding series of the tensor component are indicated in square brackets. Thus, the components of the turbulent stress tensor are represented linearly, but without the application of "K-theory" (e.g.[7, 8]). The meaning of nonlinearity is reduced to the operation of spectral transformation of energy by wave vector.

Conclusions. Above, we outlined the fundamental, analytical aspects of a new approach to interpreting the process and modelling thermal turbulence in the atmosphere of a standard industrial city. It should be noted that this block of general theory should then naturally be coupled with the theory of turbulence in the atmosphere near urban areas. The principal new moment here is in the further possibility of application the theory of a plane complex field for calculating air circulation in an industrial city's periphery. Within this approach an air flux velocity over a city's periphery in a case of convective instability (the standard situation for the sea industrial city of the Odessa type) can be found by method of plane complex field theory (in analogy with the Karman vortices chain model) [7,24]:

$$v_x - iv_y = \frac{df}{d\zeta} = \frac{\Gamma}{2\pi i}\left\{\frac{1}{\zeta-\zeta_0} + \sum_{k=1}^{\infty}\left(\frac{1}{\zeta-\zeta_0-kl} + \frac{1}{\zeta-\zeta_0+kl}\right)\right\} + \frac{d}{d\zeta}\left[\sum_{k=1}^{n}\Gamma_k \ln(\zeta-b_k)\right]; \tag{20}$$

Here Γ_k – circulation on the vortex elements, created by clouds, b_k – co-ordinates of these elements, Γ – circulation on the standard Karman chain vortices of, l – dis-

tance between standard vortices of the Karman chain, ς – co-ordinate of the convective perturbations line (or front divider) centre, $\varsigma_0 - kl$ – co-ordinate of beginning of the convective perturbation line, $\varsigma_0 + kl$– co-ordinate of end of this line. The indicated parameters are the input model ones and explained in details in Ref. [7, 8].

It is interesting to remind that the processes in the thermal "cap" or heat island zone can be defined by analogy with the known soliton of fogging as a "locale", which has its own wave and turbulent (or chaotic) structure. These structures are rigidly connected to each other. Namely, the energy spectra of harmonics of the Fourier or Fourier-Bessel transforms can be understood both as a wave spectrum and as a spectrum of turbulent vortices (e.g. [7,21]). Specific model applications of the presented approach will be considered in the subsequent works.

References:

1. *Peixoto J.P.* Oort A.H. Physics of Climate – N.-Y.: AIP. – 2012.
2. *Wittman M. A. H., Charlton A. J,. Polvani L. M.* On the meridional structure of annular modes// J. Climate. – 2005. – Vol. 18. – P.2119–2122.
3. *Cimorelli A., Perry S., Venkatram A., et al* AERMOD: A dispersion model for industrial source applications Part I: General model formulation and boundary layer characterization // J. Appl. Meteor. – 2005. – Vol 44. – P. 682-693.
4. *Khetselius O.Yu.,* Forecasting evolutionary dynamics of chaotic systems using advanced non-linear prediction method // Dynamical Systems Applications, Eds. J. Awrejcewicz et al., 2013. – Vol.T2. – P.145-152.
5. Guide for the Verification and Validation of Computational Fluid Dynamics Simulations. American Institute of Aeronautics and Astronautics, AIAA, AIAA-G-077-1998, Reston, VA, 1998.
6. *Voss R. and Mikolajewicz U.* Long-term climate changes due to increased CO2 concentration in the coupled atmosphere-ocean general circulation model ECHAM3/LSG// Climate Dynamics. – 2001. – Vol.17. – P.45–60
7. *Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Buyadzhi V.V.* Analysis, modeling and forecasting air pollution for industrial cities. – Odessa: TES, 2019.
8. *Glushkov A.V., Svinarenko A.A., Khetselius O.Yu.* Modeling an ecological state of environment with accounting radioactive contamination, radionuclides transfer. – Odessa: TES, 2019.
9. *Bates, P.D., Lane, S.N., Ferguson, R.I. (Eds.)* Computational Fluid Dynamics. Applications in Environmental Hydraulics. John Wiley & Sons, Chichester, England, 2005.
10. *Kurbatskii A. F.* Computational modeling of the turbulent penetrative convection above the urban heat island in stably stratified environment // Journal of Applied Meteorology. – 2001. – Vol. 40. – P.1748 -1761
11. *Argyropoulos C.D., Markatos N.C.* Recent advances on the numerical modelling of turbulent flows // *Appl. Math. Modelling.* – 2014. – Vol. 39(2). - P. 693-732.
12. *Blocken B., Gualtieri C.,* Ten iterative steps for model development and evaluation applied to Computational Fluid Dynamics for Environmental Fluid Mechanics // Environmental Modelling & Software. – 2012. – Vol. 33. – P.1-22.

13. *Argyropoulos C., Sideris G., Christolis M., Nivolianitou Z., Markatos N.* Modelling pollutants dispersion and plume rise from large hydrocarbon tank fires in neutrally stratified atmosphere // Atm. Env. – 2010. – Vol.44 (6). – P.803-813
14. *Trenberth K.E., Stepaniak D.P., Caron J.M.* Interannual variations in the atmospheric heat budget // J. Geophys. Res. –2002. – Vol.107. – P.4.1-4.15.
15. *Fyfe J., Boer G., Flato G.,* Predictable winter climate in the North Atlantic sector during 1997–1999 ENSO cycle// Geophys. Res.Lett. – 1999. – Vol.26. – P.1601-1604
16. *Wang C.* ENSO, climate variability, and the Walker and Hadley circulations. The Hadley Circulation: Present, Past, and Future (Springer). – 2004.
17. *Khetselius O.Yu., Florko T.A., Svinarenko A.A., Tkach T.B.* Radiative and collisional spectroscopy of hyperfine lines of the Li-like heavy ions and Tl atom in an atmosphere of inert gas // Phys.Scripta. –2013. – Vol. 153. – P.014037.
18. *Brandstater A., Swinney H.* Strange attractors in weakly turbulent Couette-Taylor flow // Phys. Rev. A. – 1987. – Vol. 35. – P. 2207–2220.
19. *Trenberth K.E., Stepaniak D.P., Caron J.M.* Interannual variations in the atmospheric heat budget // J. Geophys. Res. – 2002. – Vol.107. –P.1-15.
20. *Glushkov A., Khetselius O., Svinarenko A., Serbov N.* The sea and ocean 3D acoustic waveguide: rays dynamics and chaos phenomena // J. Acoust. Soc. Amer. – 2008. – Vol.123(5). – P.3625.
21. *Khetselius O.Yu., Glushkov A.V., Stepanenko S.N., Sofronkov A.N., Svinarenko A.A., Ignatenko A.V.* New theoretical approach to dynamics of heat-mass-transfer, thermalturbulence and air ventilation in atmosphere of an industrial city. I // Physics of Aerodispersed Systems. – 2020. – Vol.58. – P.93-101.
22. *Glushkov A., Khetselius O., Agayar E., Buyadzhi V., Romanova A., Mansarliysky V.* Modelling dynamics of atmosphere ventilation and industrial city's air pollution analysis: New approach // IOP Conf. Ser.: Earth Env. Sci. – 2017. – Vol.92. – P.012014.
23. *Rusov V.D., Glushkov A.V., Vaschenko V.N., Myhalus O.T., Bondartchuk Y.A., Smolyar V.P., Linnik E.P., Mavrodiev S.C., Vachev B.I.,*Galactic cosmic rays-clouds effect and bifurcation model of the Earth global climate. Part 1. Theory // Journ. of Atmosph. And Solar-Terrestr. Phys. – 2010. – Vol.72, № 5-6. – P.398-408.
24. *Buyadzhi V., Sofronkov A.N., Glushkov A.V.,Khetselius O., Dubrovskaya Yu., Svinarenko A.* New energy, angle momentum and entropy balance approach to modelling climate and macroturbulent atmospheric dynamics, heat and mass transfer at macroscale. I. General Formalism // Physics of Aerodispersed Systems. –2018. – Vol. 55. – P. 94-103.
25. *Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Stepanenko S.N., Sofronkov A.N., Svinarenko A.A., Buyadzhi V.V.* New energy, angle momentum and entropy balance approach to modelling climate and macroturbulent atmospheric dynamics, heat and mass transfer at macroscale. II. Computational algorithm // Physics of Aerodispersed Systems. – 2019. – Vol.57. – P.104-113
26. *Khetselius O.Y., Glushkov A.V., Stepanenko S.N., Sofronkov A.N., Svinarenko A.A.,* New energy, angle momentum and entropy balance approach to modelling

climate and macroturbulent atmospheric dynamics, heat and mass transfer at macroscale. III. Low-frequency approximation and singularities in fields of meteoelements // Physics of Aerodispersed Systems. – 2021. – Vol. 59. – P. 127-140.
27. *Glushkov A.V.* Relativistic quantum theory. Quantum mechanics of atomic systems. – Odessa: Astroprint, 2008.
28. *Khetselius O.* Hyperfine structure of atomic spectra. – Odessa: Astroprint, 2008.
29. *Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Svinarenko A.A., Buyadzhi V.V.* Methods of computational mathematics and mathematical physics. P.1. TES: Odessa, 2015.
30. *Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Svinarenko A.A., Buyadzhi V.V., Ignatenko A.V.* Fractal geometry and a chaos theory. P.3. Odessa: OSENU, 2019. – 150 p.

Хецеліус О.Ю., Глушков О.В., Степаненко С.М., Свинаренко А.А.

Новий теоретичний підхід до динаміки тепло-масо-переносу, теплової турбулентності і вентиляції повітря в атмосфері промислового міста II. Спектр теплової турбулентності

АНОТАЦІЯ

У даній роботі розробляються фундаментальні аналітичні основи нового послідовного теоретичного підходу до моделювання турбулентного масо-тепло-переносу в атмосфері промислових міст і представлені ключові елементи нової моделі визначення спектру теплової турбулентності промислового міста. Особливу увагу приділено загальним аналітичним аспектам визначення та кількісного урахування достатньо складного феномену хвильової або вихрової дифузії, яке зазвичай ігнорується в більшості сучасних підходів до моделювання атмосферної вентиляції промислових міст. Перерозподіл енергії по спектру вихрових розмірів зазвичай називають спектральним перетворенням, вивчення якого можливе лише за умови реального внесення нелінійності в рівняння турбулентного руху. Представлений підхід імплементується до загальної теорії тепло-масо-обміну, турбулентності та вентиляції повітря в атмосфері промислового міста у комбінації з методом комплексного геофізичного плоского поля та узагальненим підходом Аракави-Шуберта до кількісного опису конвективної нестійкості в атмосфері промислового міста.

Ключові слова: *фізика атмосфери промислового міста, тепломасопереніс, теплова турбулентність, вентиляція повітря в атмосфері, вихрова дифузія.*

Фізика аеродисперсних систем. – 2023. – № 61. – С.176-182

УДК 539.184

Khetselius O.Y., Antoshkina O.A.

Odessa State Environmental University, Odessa
*E-mail:*antoshkinaoa23@gmail.com

Collisional broadening and shift of the hyperfine lines for complex atomic systems in atmosphere of the buffer inert gases

An effective approach to determination of the collisional hyperfine lines shift and broadening in a buffer gas medium is presented and based on the generalized kinetic theory of spectral lines, the exchange perturbation theory and relativistic gauge-invariant perturbation theory with the optimized model potential approximation for computing the optimized basises of the relativistic wave functions.The results of calculating the shift and broadening of the hyperfine structure spectral lines due to collisions for complex atoms (here thallium is considered) in an atmosphere of inert gases (Kr, Xe) are presented and compared with other available alternative theoretical and experimental data. It is shown that the ratio of an adiabaticbroadening to a collisional shift for the pair of Tl–Kr (Γ_a/p)/ f_p is ~1/75 and for the pair of Tl- Xe(Γ_a/p)/f_p ~1/60.These estimates testify to a violation of well-known Foley relationship, which is, as a rule, inviolable in the standard atomic spectroscopy.

Keywords: *heavy atomic system in a buffer gas, kinetic theory of spectral lines, relativistic multi-particle perturbation theory, broadening and shift of ultrafine lines due to collisions.*

Introduction. Physics of interatomic collisions in gases and their manisfestations of collision effects in the energy, spectral and radiation parameters of atomic systems is quicly developing field of modern physics [1–5]. Data on the shifts and broadening of spectral lines due to the collision of active atoms with buffer ones can serve as a good additional way to better understanding the laws of interparticle interactions. Multiple application in physics of aerodispersed systems, atomic and molecular physics, astro- and plasmas physics, metrology etc require the highly precise information about the collisional broadening and collisional shift of the spectral lines for different elements (alkali, alkali-earth, lanthanides, actinides and others) in an atmosphere of the buffer (for example, inert) gases [1,2,6-16]. One of the most consistent and popular is a generalized kinetic theory of spectral lines in a buffer gas medium [1,5-7,16]. Its successful application to problem of studying the hyperfine structure (HFS) lines shift and broadening in an atmosphere of the buffer gas requires the knowledge of the corresponding matrix elements of the hyperfine interation operator. Naturally, the collisional spectral lines broadening and shift parameters due to a collision of the emitting atoms with the buffer atoms are very sensitive to a kind of the corresponding interatomic interaction. Different theoretical methods have been developed in order to describe the collisional shift and broadening of spectral lines in the buffer gas, including the solving the corresponding atomic task. The detailed nonrelativistic theory of the HFS lines collisional shift and broadening for a number of simple elements (such as different light elements etc.) has been presented in many papers (see, for example, Refs. [6,13-25]).

However, until now an accuracy of the corresponding information for heavy systems is not quite adequate to meet the requirements of different important physical

DOI: 10.18524/0367-1631.2023.61.292229

and chemical applications. Moreover, in a case of middle and heavy elements a precise treatment of collisional spectral lines dynamics in a buffer gas medium requires the correct accounting for the relativistic and correlation effects.

In this paper, we present an effective approach to determination of the HFS spectral lines shift and broadening in a buffer gas medium, which is based on the generalized kinetic theory of spectral lines, the exchange perturbation theory (PT) and relativistic gauge-invariant PT with the optimized Dirac-Coulomb-Sturm plus the model potential (MP) approximation for computing the optimized basises of the atomic wave functions. The implementation of the latter within the kinetic theory of shift and broadening of spectral lines constitutes an element of novelty.

Optimized atomic perturbation theory and advanced kinetic theory of spectral lines. As the detailed description of the kinetic theory of spectral lines as well as the exchange PT formalism have been earlier presented in Refs. [6,7,17-19], here we will focus only on the key elements. In order to compute a collisional shift of the HFS spectral lines one can use the following expression known in the kinetic theory of spectral lines shape [6,7]):

$$f_p = \frac{D}{p} = \frac{4\pi w_0}{kT}\int_0^\infty [1+g(R)]dw(R)\exp\left(-U(R)/kT\right)R^2 dR\,, \tag{1}$$

$$g(R) = \begin{cases} \dfrac{2}{3\sqrt{\pi}}\left(-\dfrac{U(R)}{kT}\right)^{3/2}, & U<0, \\ 0, & U>0, \end{cases} \tag{2}$$

Here T is a temperature, w_0 is a frequency of the hyperfine structure transition in an isolated active atom; $U(R)$ is an effective interatomic potential, which has the central symmetry in a case of the diatomic system A-B (e.g., $A=Tl; B=Xe$); $d\omega(R)=Dw(R)/w_0$ is a relative local shift of the HFS spectral line; $1+g(R))$ is a temperature form-factor. In order to calculate an effective interatomic potential and the local collisional shift, the modified version of the exchange PT [6, 7] has been used. The interaction between an active atom and the buffer gas atom is considered in the adiabatic approximation.

The standard hyperfine interaction Hamiltonian includes two main terms, which describe a magnetic dipole interaction of moments of an electron and a nucleus of an active atom as well as an electric quadrupole interaction. The hyperfine interaction operator H_{HF}has the following standard form (e.g., [21, 22]):

$$H_{HF} = a\sum_{i=1}^{N} I\frac{\alpha_i \times r_i}{r_i^3}\,, \tag{3a}$$

$$a = -2\mu\frac{e^2 h}{2m_p c}\,, \tag{3b}$$

where α_i – Dirac matrices, m_p– proton mass, μ – moment of the nucleus of the active atom, expressed in the nuclear Bohr magnetons; I – the operator of a nuclear spin of

the active atom. The relative local shift of the HFS line is determined with up to the second order in the potential V of the Coulomb interaction of the valence electrons and the cores of atoms as follows:

$$\delta\omega(R) = \frac{S_0}{1-S_0} + \Omega_1 + \Omega_2 - b\frac{C_6}{R_6}. \quad (4)$$

Here S_0 is the overlapping integral; C_6 is the van der Waals coefficient; b is the energy multiplier, determined by the potential of ionization and excitation energy of the corresponding atom; the quantities Ω_1, Ω_2 in Eq. (4) are the first order non-exchange and exchange non-perturbation sums correspondingly. The detailed formulas for determinetaion of these quantities are presented in Refs. [6,7]. In particular, the value Ω_1 is defined as follows:

$$\Omega_1 = \frac{2}{N(1-S_0)\rho_0}\sum_k \frac{\langle \Phi'_0(1)|H'_{HF}|\Phi'_k(1)\rangle V_{k0}}{E_0 - E_k} \quad (5)$$

where $H'_{HF} = [a \times r_1]_z / r_1^3$ is the transformed operator of the hyperfine interaction; $[a \times r_1]_z$ is Z component of the vector product; Z – quantization axis directed along the axis of the quasi-molecule; N is the total number of electrons, which are taken into account in the calculation; E_k, and $\Phi'_k(1) = F'_{k_a}(1)\varphi_{k_b}(2..N)$ are an energy and a non-symmetrized wave function of state $k = \{k_a,,k_b\}$ for the isolated atoms A and B, correspondingly. The detailed information about the corresponding matrix elements of the Coulomb interatomic interaction is presented in refs. [5-7, 17, 20, 25-28].

The master aspect of the whole theory is connected with method of computing the atomic wave functions. The non-relativistic Hartree-Fock method has been mostly used. More theoretically consistent approach is based on using the relativistic Dirac-Fock (DF) or Dirac-Kohn-Sham (DKS) methods (e.g. [15-20]). The key criterion of the choice of the method is determined by a necessity of the correct accouting for the relativistic, interelectron exchange-correlationand even nuclear effects in heavy atomic systems [1-5,21-25]. In our calculation we have used the relativistic functions, which are generated within the Dirac-Coulomb-Sturm approximation with the Ivanov-Ivanova and Miller-Green MP [24,25,29]. The MP parameter has been determined within the known ab initio optimization procedure [26] for construction of the optimized basis of the relativistic orbitals. It is reduced to minimization of the gauge dependent multielectron contribution into an imaginary part of an electron energy $Im\delta E_{ninv}$ of the lowest PT orders (see the detailes in Refs. [26-28, 30, 31]). The minimization of the $Im\delta E_{ninv}$ leads to the Dirac-like equations for the electron density that are numerically solved. The gauge-dependent multielectron contribution into imaginary part of an electron energy can be presented as the functional, which contains the multi-electron exchange-correlation ones (including polarization interquasiparticle interaction, effects of its shielding, effects of rapid "smearing" of the initial state by a non-zero set of configurations, essentially non-Coulomb grouping of levels in Rydberg spectra, pressure and accounting for continuum states) [3-8]. Using this functional within a relativistic many-body PT allows effectively to take into account

the second-and higher orders atomic PT (fourth-order QED PT) corrections. The whole procedure remains quite complicated. So, in concrete calculations it is sufficient to use more simplified approach, which is reduced to the functional minimization using the variation of the MP parameter *b*. The detailed description of the whole procedure can be found in Ref. [5-7,26-28,30,31].

Some results and conclusions. Below we present the results of calculating the shift and broadening of the HFS spectral lines due to collisions for complex atomic systems (thallium is considered) in an atmosphere of inert gases (Kr, Xe) and compare the obtained data with other available alternative theoretical and experimental ones. In Table 1 there are listed our theoretical values (Th.C) for the thallium atom HFS line collisional shift f_ρ(in Hz/Torr) at the temperature $T = 700^oK$ for the diatomic systems: TI - Kr, Tl-Xe. For comparison, there are also listed the results of calculation: Th.A- single-configuration DF method; Th. B – the optimized DF/DKS method, as well as experimental data Choron-Scheps-Galagher [2,13,14]. The qualitative estimate from Ref. [13] has been listed as well.

In Table 2 there are listed our theoretical data on the Tl HFS line collisional shift f_ρ(in Hz/Torr) in dependence upon a temperatures (T^0K) for the systems TI – Kr and Tl-Xe. Analyzing thelisted data, it is of a considerable interest to estimate the ratio of the adiabatic broadening to a collisional shift $(\Gamma_a/p)/f_\rho$.

In the standard theory of atomic spectral lines (e.g.,[5-9]) it is well-known so-called Foley relationship for lines of the visible optical part of spectrum, when the value of a collisional broadening is practically of the same order as the magnitude of

Table 1. The collisional shift fρ (in Hz/Torr) of the thallium hyperfine line for pairs TI - He, TI - Kr, Tl-Xe at $T = 700^oK$; Experiment and Theory: Th.A- single-config. DF method; Th. B – the optimized DF/DKS method; Th.C- our scheme (see text).

System	Exp.	Th.A (DF)	Th.B (DKS)	Th.C (MP)
T1-Kr	–490±20	–850.0	–504 –488	–512.4
T1-Xe	–1000±80	–1420.0	–1052 –1024	–1036.2

Note. Qulaitative estimate: -5500 Hz/Torr

Table 2. The temperature dependence of the HFS collisional shift f_ρ(in Hz/Torr) and adiabatic broadening Γ_a/p (inHz/Torr) due to collsison for diatomic pairs Tl–Kr, Tl–Xe in the temperature interval 700-1000°K (our data);

Diatomic Pair	Tl-Kr f_ρ	Tl-Xe f_ρ	Tl-Kr Γ_a/p	Tl-Xe Γ_a/p
700	-512.4	-1036.2	6.84	17.32
800	-431.8	-896	5.93	14.62
850	-402.5	-843	5.61	13.76
900	-375.3	-798	5.30	12.92
1000	-323.1	-720	5.27	11.53

a collisional shift. It is easily to to estimate the ratio of the broadening to a collisional shift for the pair Tl – Kr(Γ_a/p)/f_p ~1/75and for the pair Tl- Xe- (Γ_a/p)/f_p ~1/60. These estimates testify to the violation of well-known Foley relationship , which is , as a rule, inviolable in the usual atomic spectroscopy (for ordinary spectral lines in the visible spectrum part). In the sense of what has been said, it is very interesting to provide data on the Foley ratio (Γ_a/p)/f_p in the case of a shift and broadening of the 535 nm Tl line ($72S_{1/2}$ -$62P_{3/2}$ transition) in the atmosphere of the inert buffer gases Kr, Xe, respectively: – 0.35 ÷ –0.39 [14].

Conclusions. It should be concluded that dynamics of the HFS spectral lines collisional shift and broadening of the Tl (possibly, as well as other heavy atoms) in a buffer inert gas medium demonstrate very unusual fetures.

References:

1. *Wilson S.* Handbook on Molecular Physics and Quantum Chemistry. Wiley, Chichester, 2007.
2. *Truhlar D.G., Kaplan, I. G.* Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods, and Model Potentials. TheorChemAccount. 2008. – Vol.121. – P.1- 103.
3. *Kaplan I.* Theory of intermolecular interactions. – M.: Nauka, 1987.
4. *Letokhov V.S.* Nonlinear Selective Photoprocesses in atoms and molecules. – M.;Nauka, 1983.
5. *Glushkov A.V.* Relativistic Quantum Theory. Quantum mechanics of Atomic Systems. – Odessa: Astroprint, 2008.
6. *Malinovskaya S.V., Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Svinarenko A.A., Mischenko E.V., FlorkoT.A.* Optimized perturbation theory scheme for calculating the interatomic potentials and hyperfine lines shift for heavy atoms in the buffer inert gas // Int. Journ. of Quantum Chemistry. –2009. – Vol.109. – P.3325-3329.
7. *Khetselius O.Yu.* Optimized perturbation theory to calculating the hyperfine line shift and broadening for heavy atoms in the buffer gas// Frontiers in Quantum Methods and Applications in Chemistry and Physics. Ser.: Progress in Theor. Chem. and Phys., Eds. *M. Nascimento, J. Maruani, E. Brändas, G. Delgado-Barrio* (Springer). – 2015. – Vol.29. – P.54-76.
8. *Glushkov A.V., Lepikh Ya.I., Ambrosov S.V., Khetselius O.Yu.* New optimal schemes of the laser photoionization technologies for cleaning the semiconductor materials and preparing the films of pure composition at atomic level // Ukrainian Journal of Physics. –2008. – Vol.53. – №10. – P.1017-1022.
9. *Glushkov A.V., Kondratenko P.A., LepikhYa.I., Fedchuk A.P., Svinarenko A.A., Lovett L.* Electrodynamical and quantum - chemical approaches to modelling the electrochemical and catalytic processes on metals, metal alloys and semiconductors // Int. J. Quant. Chem. – 2009. – Vol.109(14). – P.3473-3481.
10. *Glushkov A.V.,Prepelitsa G.P., Svinarenko A.A., Pogosov A.Y., Shevchuk V.G., Ignatenko A., Bakunina E.* New laser photoionization isotope separation scheme with autoionization sorting of highly excited atoms for highly radioactive isotopes

and products of atomic energetic // Sens. Electr. and Microsyst. Techn. – 2011. – Vol.2(8). – P.81-86.
11. *Shavitt I., Bartlett R.J.:* Many-Body Methods in Chemistry and Physics: MBPT and Coupled-Cluster Theory. Cambridge Univ. Press., 2009.
12. *Kotochigova S., Tiesinga E.* Ab initio relativistic calculation of the RbCs molecule (the relativistic configuration-interaction valence-bond method). // J. Chem. Phys. – 2005. – Vol.123. – P.174304.
13. *Cheron B., Scheps R., Gallagher A.* Continuum radiation and potentials of Tl–noble gas molecules. // Journal of Chem. Phys. – 1967. – Vol.65(1). – P.326–335
14. *Cheron B., Scheps R., Gallagher A.* Noble-gas broadening of$6^2P_{1/2}$–$7^2S_{1/2}$ (377.6 nm) $6^2P_{3/2}$–$7^2S_{1/2}$ (535 nm) thallium lines // Phys. Rev.A. – 1977. – Vol.15. – P.651-662.
15. *Batygin V.V., Sokolov I.M.* Collisional shift and adiabatic broadening of hyperfine transition lines in the ground state of thulium in an atmosphere of buffer helium, krypton, xenon // Opt. Spectr. – 1983. – Vol.55. – P.30-35.
16. *Batygin V.V., Gorny M.B., Gurevich B.M.* The interatomic potentials shifts lines HF structure and diffusion coefficients of rubidium and cesium atoms in a helium buffer // J. Tech.Fiz. – 1978. – Vol.48. – P.1097-1105.
17. *Khetselius O.Yu., Florko T.A., Svinarenko A.A., Tkach T.B.* Radiative and collisional spectroscopy of hyperfine lines of the Li-like heavy ions and Tl atom in atmosphere of inert gas // Phys.Scripta (IOP). – 2013. – Vol.T153. – P. 014037.
18. *Glushkov A.V., Mansarliysky V.F., Khetselius O.Yu., Ignatenko A.V., Smirnov A.V., Prepelitsa G.P.* Collisional shift of hyperfine line for thallium in an atmosphere of the buffer inert gases // Journal of Physics: C Series (IOP, UK). – 2017. – Vol.810. – P.012034.
19. *Mansarliysky V.F., Ternovsky E.V., Ignatenko A.V., Ponomarenko E.L.* Optimized relativistic Dirac-Fock-Sturm approach to calculating polarizabilities and the hyperfine line shift and broadening for heavy atoms in the buffer gas // Photoelectronics. – 2017. – Vol.26. – P.41-47.
20. *Mischenko E., Loboda A., Svinarenko A., Dubrovskaya Yu.V.* Quantum measure of frequency and sensing collisional shift of the ytterbium hyperfine lines in medium of helium gas // Sensor Electr. and Microsyst. Techn. – 2009. – №1. – P.25-29.
21. *Khetselius O.Y.* Hyperfine structure of atomic spectra. – Odessa: Astroprint, 2008.
22. *Khetselius O.Y.* Relativistic perturbation theory calculation of the hyperfine structure parameters for some heavy-element isotopes // Int. J. Quant.Chem. – 2009. – Vol. 109. – P.3330-3335.
23. *Khetselius O.Y.* Relativistic calculation of the hyperfine structure parameters for heavy elements and laser detection of the heavy isotopes // Phys.Scr. – 2009. – Vol. T135. – P.014023.
24. *Ivanov L.N., Ivanova E.P.* Extrapolation of atomic ion energies by model potential method: Na-like spectra // Atom.Data Nucl .Data Tab. – 1979. – Vol.24. – P.95-121.
25. *Ivanova E.P., Ivanov L.N., Glushkov A.V., Kramida A.E.* High order corrections in the Relativistic Perturbation Theory with the model zeroth approximation, Mg-like and Ne-like ions // Phys.Scripta. –1985. – Vol. 32, №4. – P.512-524.

26. *Glushkov A.V., Ivanov L.N.* Radiation Decay of Atomic States: atomic residue and gauge non-invariant contributions // Phys. Lett.A. –1992. –Vol.170(1).– P.33-36.
27. *Glushkov A.V., Ivanov L.N.* DC Strong-Field Stark-Effect: consistent quantum-mechanical approach // J.Phys.B: At. Mol. Opt. Phys. – 1993. – Vol.26. – P.L379-386.
28. *Khetselius O.Yu.* Optimized relativistic many-body perturbation theory calculation of wavelengths and oscillator strengths for Li-like multicharged ions // Advances in Quant. Chem.(Elsevier). – 2019. – Vol.78. – P. 223-251.
29. *Miller K.J., Green A.E.S.* Energy levels and potential energy curves for H_2, N_2 and O_2 with an independent particle model // J.Chem.Phys. – 1974. – Vol.60. – P.2617-2624.
30. *Glushkov A.V., Rusov V.D., Ambrosov S.V., Loboda A.V.* Resonance states of compound super-heavy nucleus and EPPP in heavy nucleus collisions // New Projects and New Lines of research in Nuclear physics. Eds. *Fazio G., Hanappe F.*-Singapore: World Sci. –2003. – P.142-154.
31. *Glushkov A.V., Khetselius O.Yu., Svinarenko A.A., Buyadzhi V.V.* Methods of computational mathematics and mathematical physics. P.1. TES: Odessa, 2015

Хецеліус О.Ю. , Антошкіна О.О.

Уширення та зсув за рахунок зіткнень ліній надтонкої структури складних атомних систем в атмосфері буферних інертних газів

АНОТАЦІЯ

Представлено ефективний підхід до визначення зсуву та уширення надтонких спектральних ліній у буферному газовому середовищі, який базується на узагальненій кінетичній теорії спектральних ліній, обмінній теорії збурень та релятивістській калібрувально-інваріантній теорії збурень з оптимізованим модельним потенціалом нульового наближення для обчислення відповідних атомних релятивістських хвильових функцій. Наведені результати розрахунку зсуву та уширення спектральних ліній надтонкої структури внаслідок зіткнень для складної атомної системи (розглянуто атом талію) в атмосфері інертних газів (зокрема, Kr, Xe) які порівнюються з альтернативними теоретичними та експериментальними даними. Показано, що для спектральних ліній надтонкої структури талію відношення величини адіабатичного уширення до відповідного зсуву за рахунок зіткнень для пари Tl–Kr(Γ_a/p)/f_p становить ~1/75, а для пари Tl-Xe – (Γ_a/p)/ f_p ~1/60. Ці оцінки свідчать про порушення відомого у стандартній атомній спектроскопії співвідношення Фолі у випадку зсуву та уширення за рахунок зіткнень спектральних ліній надтонкої структури атомних систем.

Ключові слова: *важкий атом у буферному газі, кінетична теорія спектральних ліній, релятивістська багаточастинкова теорія збурень, уширення та зсув надтонких ліній за рахунок зіткнень.*

Фізика аеродисперсних систем. – 2023. – № 61. – С.183-192

УДК 539.184

Glushkov A.V., Sofronkov A.N., Dubrovskaya Y.V., Florko T.A.

Odessa State Environmental University, Odessa
E-mail: florkota@gmail.com

Optimized laser photoionization scheme of separation of complex isotopes in the separator devices

An effective approach to determining parameters of optimal schemes of the method of laser selective photoionization of heavy isotopes, in particular, lanthanides (Gd atoms as the example) with ionization at the final stage by a pulsed electric field, autoionization through the narrow autoionization resonances and due to collisions is developed for separation of heavy isotopes in the separator devices. On the basis of the theory of optimal control and previously developed theoretical quantum approaches (the energy formalism and the relativistic many-body perturbation theory with the Dirac-Kohn-Sham-Sturm zeroth approximation for computing the parameters of elementary atomic processes such as excitation, ionization amplitudes, cross-sections, energies, widths of autoionization resonances etc.) an optimized scheme for the separation of Gd isotopes by the method of 3-stage laser photoionization with ionization at the final stage by a pulsed electric field, ionization through narrow autoionization resonances is presented. For the first time, there are theoretically calculated parameters of the narrow autoionization resonances for Gd in a sufficiently weak electric field, which are in physically reasonable agreement with data of the known experiment by Letokhov et al. Narrow-width autoionization resonances in Gd (in general in spectra of any lanthanide & actinide atom) have a relatively long lifetime, correspondingly, their excitation, ionization cross sections have the same order as the excitation one at the initial stage of separation scheme. Therefore, the use of these long-lived states can ensure the optimal implementation of a laser scheme for the separation of heavy isotopes. The obtained results for Gd with using models of optimal governing confirm the perspective of construction of the optimized schemes of the laser photoionization method with ionization at the final stage by a pulsed electric field, autoionization and allow determining the optimal parameters of the separation scheme, including diagram of atomic transitions, shape of laser pulses, etc. It is hoped that this work will also provide new opportunities for further development of laser chemistry of lanthanides, as well as actinides, taking into account new physics of autoionization resonances in their spectra.

Keywords: *separation of heavy isotopes, method of selective laser photoionization of atoms, theoretical quantum models of elementary atomic processes of excitation and ionization, narrow autoionization resonances, models of optimal governing, gadolinium isotopes*

Introduction. Studying of physical and chemical processes with participamce of atomic systems (gases) in the istopes and gases separator devices is of a great interest for many applied topics, relating to physics of atoms (molecules), laser physics and quantum electronics, plasma and gases physics. The intensive theoretical and experimental investigations are carried out in a field of studying and constructiong the optimal laser photoionization schemes of separation of different atomic elements (isotopes) in the vapour state in the gas separator devices (e.g. [1-19]). The problem of developing, improving, and finding new optimal implementations of methods of nonlinear selective photoionization of atoms and molecules by laser radiation is one of

DOI: 10.18524/0367-1631.2023.61.292231

the most urgent, complex, and far from definitive solutions. Their great importance is due to the unique and high efficiency of their potential application in solving many problems of quantum electronics, laser, nuclear physics, chemistry, and related technologies.

Laser methods are characterized by much lower energy consumption than traditional methods, in addition, they have exceptional selectivity and provide the possibility of non-contact control and manipulation atoms using electromagnetic fields (e.g. [1-5]). This is what determines their extremely promising use in solving the problems of distribution of isotopes, isomers, processing of radioactive waste of nuclear energy and nuclear technologies. Although the first successful experiments on the laboratory implementation of the laser method (classical two-stage schemes of selective photoionization of atoms, photodissociation of molecules) of isotope separation (V. Letokhov et al., B. Moore et al) were carried out relatively long ago (e.g. [1-4, 10]), and, moreover, their basic feasibility and prospects for further industrial implementation were successfully demonstrated on a laboratory scale, but the sought selective photoionization schemes do not have sufficient efficiency and optimality. In this light, schemes of selective photoionization of atoms by a laser field with ionization by a pulsed electric field (including through Rydberg states), autoionization (through narrow autoionization resonances), ionization due to collisions (associative ionization, etc.) can be considered more promising (e.g. [20-26]). Until now, their consideration has been carried out mostly only at the qualitative level. There is practically no information about main characteristics of the mentioned schemes, the possibilities of their optimal implementation. There is also no adequate understanding of the role of collisional ionization processes. Though a great progress has been reached in the last two decads, however the principal problems remain, and it has a critical character for heavy isotopes such as the lanthhaniodes and actinides elements etc.

In this work we go on our search and study of the effective schemes of the laser-photoionzation separation of the complex isotopes, based on selective resonant excitation of complex isotopes (neutral atoms) by laser radiation into quantum states near the ionization limit and subsequent autoionization decay under the action of an external electric field, autoionization or collision, The methods of an optimal control theory (e.g.[5-10]) and previously developed theoretical quantum approaches (the energy formalism and the relativistic many-body perturbation theory with the Dirac-Kohn-Sham-Sturm zeroth approximation) [26-33] are used. The element of novelty is connected with discovery of the optimized laser photoionization of atoms due to the autioionization, or ionization by pulsed electric field. Besides, the optimal control models could provide an effective way to determine the optimal shape of the laser pulse to get the maximum of ionized particles in the scheme of selective atomic photoionization and whoke laser separation device. Gadolinium has seven naturally occurring isotopes ^{152}Gd (0.20%), ^{154}Gd (2.18%), ^{155}Gd (14.80%), ^{156}Gd (20.47%), ^{157}Gd (15.65%), ^{158}Gd (24.84%) and ^{160}Gd (21.86%). Among these isotopic components ^{157}Gd has the highest thermal neutron cross-section ($254x10^3$ b). An atomic vapour laser photoionization allows to have the process to get the highly enriched product with a content greater than 90% in $\sim^{157}$Gd from natural gadolinium, and many improvements will be achieved (e.g. [14,15]). The possible optimal laser separation

scheme for the Gd isotopes is experimentally earlier studied (e.g., [1, 14. 15]), however, the principal problems remain, and have a critical character.

Theoretical model of optimal control of the atomic laser photoionization. As the description of the models has been presented earlier, here we will focus only on the key points. The optimal control problem is formulated as [16] (e.g. [5, 6]):

$$J = -\int_0^{\tau_f} R(\tau)x_2 d\tau \to \min; \quad dx_1/d\tau = x_2 - \bar{u}(x_1 - x_2), \;\; x_1(0) = 1 \qquad (1)$$

$$dx_2/d\tau = -[R(\tau)+1]x_2 + \bar{u}(x_1 - x_2), \quad x_2(0) = 0,$$

$$dx_1/d\tau = \bar{u}, \;\; x_3(0) = 0, \;\; x_3(\tau_f) = E_f, \;\; 0 \le \tau \le \tau_f, \;\; \bar{u}(\tau) \ge 0;$$

where x_1 is the normalized population of the ground state of an atom; $\bar{u} = u/\gamma$ is a dimensionless rate of induced emission and absorption processes of the resonant radiation; γ is the probability of spontaneous decay per unit time; $\tau = t\cdot\gamma$ is a dimensionless time; $R = R'/\gamma$ is a dimensionless ionization rate from the excited state; $u(t)=\sigma_{12}I_1(t)/\hbar\varpi_{21}$ is the rate of induced transitions (1→2 transition); ϖ_{21} is the radiation frequency corresponding to the 1→2 transition; σ_{12} is the absorption cross section for the 1→2 transition; $R'(t) = \sigma_{ph}I_2(t)/\hbar\varpi_{ph}$ is the photoionization rate; ϖ_{ph} is the radiation frequency for photoionization; σ_{ph} is the photoionization cross section; I_1, I_2 are the intensities of the laser pulses for the excitation from the ground state and for the ionization from the excited level respectively; E_f and τ_f are the energy and the duration of the pulse of resonant radiation, respectively. The transition to the derivative problem is carried out using the formulas: $s_1 = x_1 + x_2$, $s_2 = (x_1 - x_2)\exp(2x_3)$ (new control governing function $w(\tau)=\exp(-2x_3)$. Hamiltonian and equations for conjugate variables λ_1, λ_2:

$$H = (s_1 - s_2 w)[-R(\tau)/2\cdot\lambda_1 + \{R(\tau)/2+1\}\lambda_2/w], \qquad (2)$$

$$d\lambda_1/d\tau = R(\tau)\lambda_1 - (R(\tau)/2+1)\lambda_2/w, \;\; \lambda_1(\tau_f) = -1$$

$$d\lambda_2/d\tau = -w[R(\tau)\lambda_1 - (R(\tau)/2+1)\lambda_2/w], \;\; \lambda_2(\tau_f) = 0$$

The condition for existence of optimal laser single pulse has the form [9, 24]:

$$p = \exp(-2E_f)\{1 + 2/R_0 + \exp[-(R_0+1)\tau_f]\}/$$
$$(1 + 2/R_0)\{1 - \exp[-(R_0+1)\tau_f]\}, p \ge 1 \qquad (3)$$

where the parameter p has an expression similar to the analogous parameter in the Krasnov-Shaparev-Shkedov scheme [5]. The optimal resonant laser pulse is given by:

$$\tilde{u}(\tau) = \begin{pmatrix} E_1\delta(\tau) + \tilde{u}'(\tau), \; \tau \in [0, \tau_{in}] \,|\, p < 1 \\ 0, \qquad\qquad \tau \in [\tau_{in}, \tau_f] \,|\, p < 1 \\ E_f\delta(\tau), \qquad \tau \in [0, \tau_f] \,|\, p \ge 1 \end{pmatrix}. \qquad (4)$$

where $\delta(\tau)$ is the Dirac delta-function, E_1 ($E_1 < E_f$) is the amplitude of the δ-pulse; τ_{in} is the time parameter, which is matched numerically ($\tau_{in} < \tau_f$); R_0 is the ionization rate from the ground state of atom. More details of the model can be found in [16-19].

From theoretical viewpoint, computing spectra, radiative transition and autoionization parameters of the rare-earth elements is very complicated task because of the necessity of the correct accounting for the exchange-correlation (including polarization and screening effects, a continuum pressure etc) and relativistic corrections (and also radiative and nuclear effects in a case of the super heavy atomic systems). The necessary data about of the characteristics of the elementary atomic processes (excitation, ionization amplitudes and cross-sections, autoionization states energies, widths, constants etc) as well as the corresponding atomic spectra have been obtained on the basis of computing within the combined approach of the relativistic energy approach and gauge-invariant relativistic many-body perturbation theory (RMBPT) formalism with the optimized ab initio density-functional zeroth approximation with correct gauge-invariance principle fulfilling and precise accounting for the complex multibody exchange-correlation effects (both for energy spectra, as well as amplitudes, excitation and ionization probabilities and cross sectopns), as the RMBPT second and higher orders ones, including exchange-polarization and shielding inter-quasiparticle interaction, effects of rapid "smearing" of the initial state over a non-sharp set of configurations and significantly non-Coulomb grouping of levels in Rydberg spectra, "pressure" of the Rydberg and continuum states within the effective relativistic Dirac-Sturm expansion method {e.g. [26-33]). The optimal RMBPT zeroth approximation is based on an accurate treating the lowest order multielectron effects, in particular, the gauge dependent contribution into the atomic levels radiation widths for the certain class of the photon propagator (i.e., the Coulomb, Feynman, Babushkin) gauge [26,29]. The dynamics of the autoionization resonance in DC & AC electric field is studied within the operator perturbation theory (e.g. [25,29]).

As the detailed description of the method is listed earlier, here we only give the key definitions. A width G=Γ of an autoioinizating resonance is determined by a link with continuum states and is given as follows [29, 32]:

$$\Gamma(n_1^0 j_1^0, n_2^0 j_2^0; J) = \frac{2\pi\varepsilon}{K_0} \sum_{\beta_1\beta_2} \sum_{\beta_1'\beta_2'} C^J(\beta_1\beta_2) C^J(\beta_1'\beta_2') \sum_{\beta\ \beta_K} V_{\beta_1\beta_2;\beta\ \beta_K} V_{\beta_K\beta\ ;\beta_1'\beta_2'}, \quad (5)$$

$$C^J(\beta_1\beta_2) = C^J(n_1 j_1 n_1^0 j_1^0; n_2 j_2 n_2^0 j_2^0) A(j_1 m_1; j_2 m_2; JM), \quad (6)$$

$$A\left(j_1 m_1, j_2 m_2 JM\right) = (-1)^{j_1 - j_2 + M} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} \sqrt{2J+1}, \quad (7)$$

$$C^J(n_1 j_1 n_1^0 j_1^0; n_2 j_2 n_2^0 j_2^0) = N(n_1^0 j_1^0, n_2^0 j_2^0)[\delta(n_1^0 j_1^0 n_1 j_1)\delta(n_2^0 j_2^0 n_2 j_2) + \\ + (-1)^{j_1 + j_2 + J + 1} \delta(n_1^0 j_1^0 n_2 j_2)\delta(n_2^0 j_2^0 n_1 j_1)] \quad (8a)$$

$$N(n_1^0 j_1^0; n_2^0 j_2^0) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} & n_1^0 j_1^0 = n_2^0 j_2^0 \\ 1 & n_1^0 j_1^0 \neq n_2^0 j_2^0 \end{cases} \quad (8b)$$

The matrix elements of the relativistic interelectron interaction potential $V\left(r_i r_j\right) = \exp\left(i\omega_{ij} r_{ij}\right) \cdot (1 - \alpha_i \alpha) / r_{ij}$ are determined as follows (e.g. [27, 29]):

$$V_{\beta_1\beta_2;\beta_4\beta_3} = \sqrt{(2j_1+1)(2j_2+1)(2j_3+1)(2j_4+1)}(-1)^{j_1+j_2+j_3+j_4+m_1+m_2} \times \\ \times \sum_{a\mu} (-1)^{\mu} \begin{pmatrix} j_1 & j_3 & a \\ m_1 & -m_3 & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2 & j_4 & a \\ m_2 & -m_4 & \mu \end{pmatrix} \times Q_a\left(n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2; n_4 l_4 j_4 n_3 l_3 j_3\right) \quad (9)$$

where $Q_a = Q_a^{\mathrm{Qul}} + Q_a^{\mathrm{Br}}; Q_a^{\mathrm{Qul}}$, Q_a^{Br} are corresponding to the Coulomb and Breit parts of the potential V. In Refs. [20, 24, 25] it has been discovered a principally new spectroscopic effect of a giant broadening autoionization resonances of the complex heavy atoms (Gd, Tm, Yb etc) in sufficiently weak electric (laser) field. This new effect is of a great importance for problem of laser separation of heavy isotopes and nuclear isomers, spectroscopy and photochemistry, green chemistry [1, 6, 16-18, 29].

Modelling results and conclusions. Here we consider a laser photoionization scheme of the Gd usotopes. Some useful results on laser separation of the Gd isotopes are listed in Ref. [1, 14, 15] with using the magnetic field effect. The rich physics of the autoionization resonances in spectra of the lanthanides atoms opens new perspectives in different applications [20, 23-25, 32]. These perspectives seem undoubtedly promising from the point of view of considering new possibilities for optimizing the laser ionization scheme. We mean the lanthanides isotope separation schemes with excitation by a laser radiation in the first stage, the further transition to a narrow autoionization states near the ionization threshold and final autoionization or ionization by an electric (laser) pulse field. The cited effect was firstly discovered for Gd in experiment [20]. In the known experiment by Letokhov et al it had been realized the three-stage scheme of the Gd excitation and was firstly observed very interesting autoionization state. In Fig. 1 the diagram of the Gd energy levels involved in the 3-step excitation and ionization is shown, as well as the quantum transitions used in the experiment [20]. The dye laser at 1st excitation stage (5618Å) transferred the Gd atoms from the ground state $4f^7 5d6s^2\, {}^9D_2^0$ to the state $4f^7 5d6s6p\, {}^9D_4^0$. At the 2nd stage laser pulse (6351.7Å) transferred the atoms to the state $4f^7 5d6s7s\, {}^9D_4^0$. To ensure excitation of Rydberg states lying above the ionization limit by 300 cm^{-1}, the wavelength of the 3rd laser was tuned in the range 6300-6100Å. In Fig.2 there is listed the dependence of ion current for Gd upon laser wavelength at the 3rd stage in the region of 6110-6240Å and the same dependence in the vicinity of autoionization resonance at λ_3 = 6133,5 cm^{-1} (laser spectrum width $\Delta\nu_3$ = 0.03 cm^{-1}): G_1 is the resonance width (without field; Letokhov experiment); G_3-resonance width in the field 100V/cm from the Letokhov et al experiment; G_2 is our RMBPT calculation result for the width. Detailed study of this dependence in the wavelength range 6220-6225Å made it possible to find the ionization potential E_i=(49588±5) cm^{-1}, which is in good agreement with the NBS experimental data (e.g., [1]). According to the data [20], the autoionization resonance width (without a field) G_1 =0.07 cm^{-1}. Our theoretical value (scheme of computing is above) for this width in a field 100V/cm: G_2=0.31 cm^{-1} is in the physically reasonable agreement with the experimental value [20]: G_3=0.34 cm^{-1}. The narrow autoionization resonances have a relatively long lifetime, and their excitation cross-sections are comparable to the excitation ones of low-lying states. So, long-lived autoionization states can be effectively used in the method of laser photoionization of atoms due to the radical increase in the photoionization cross-section at the final step. The aim of optimization of the laser photoionization separation model is to find the optimal shape of the laser pulse of resonant radiation, which provides max of

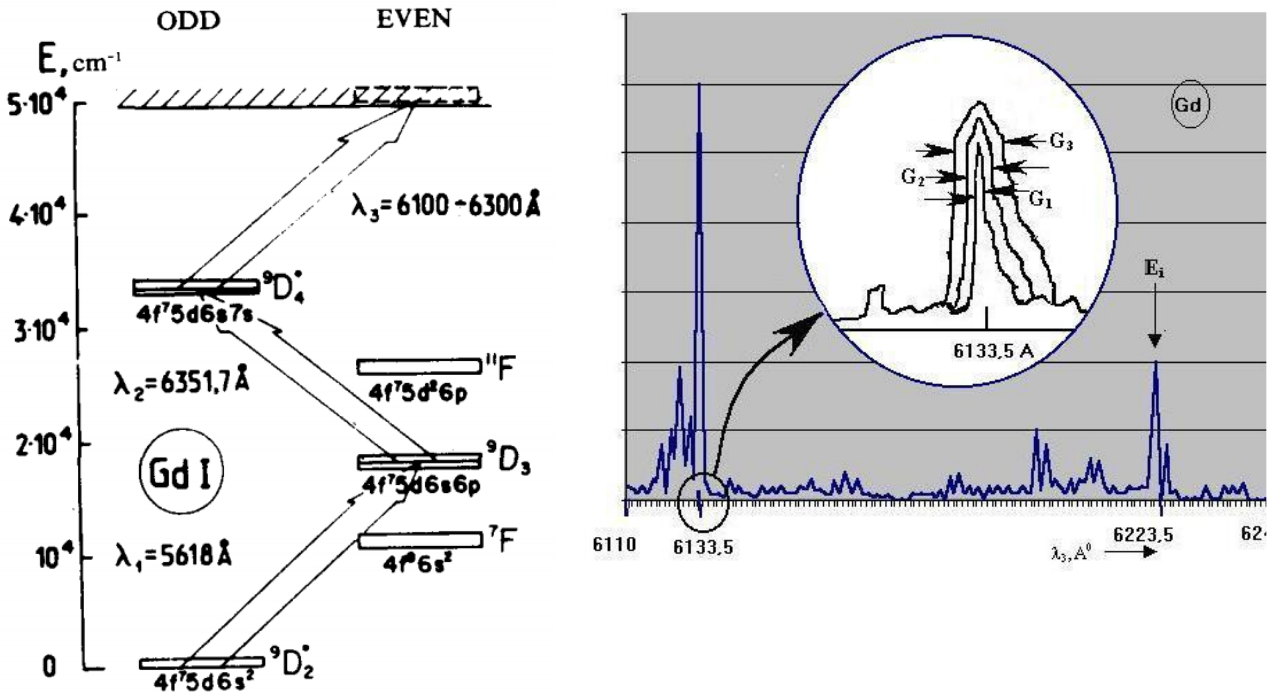


Fig.1. The diagram of the Gd energy levels involved in the 3-step excitation and ionization is shown, as well as the quantum transitions used in the experiment [20].

Fig.2. Dependence of ion current for Gd upon laser wavelength at 3rd excitation stage in the region of 6110-6240 A; The block in a circle presents the same dependence in the vicinity of resonance at $\lambda_3 = 6133.5$ cm^{-1} (laser spectrum width $\Delta\nu_3 = 0.03$ cm^{-1}): G_1 is the resonance width (without field; Letokhov et al experiment [20]); G_3 is the resonance width in the field from experiment [20]; G_2 is our RMBPT calculation result of the autoinization resonance width; (as the resonances with widths G_2 and G_3 merge in the figure, so they are depicted with a slight spacing)

ionized atoms in the isotope separation device. Above presented optimal control model has been applied to the Gd isotopes separation. Fig. 3 shows the results of simulation of the optimal shape of the laser pulse for the Gd isotopes separation.

The physical analysis shows that the initially δ-pulse could provide the maximum possible level of excitation of the upper state, and the elementary parasitic processes (first of all, spontaneous relaxation, resonant excitation transmission and resonant recharging in a short time) can not significantly change the degree of excitation. As a result, the efficiency and optimality of the entire scheme increases. The optimal mode of laser exposure will include at the end the so-called passive control section, first predicted for the classical photoionization scheme in the models [5,16]. Its appearance is connected with the final rate of ionization and the consequent efficient input of energy into the resonant channel at the end of the process. The redistribution of the energy makes it possible to eliminate the harmful role of parasitic processes.

Conclusions. The main result of the work is that the presented approach with elements of the optimal governing and control allows to choose the optimized

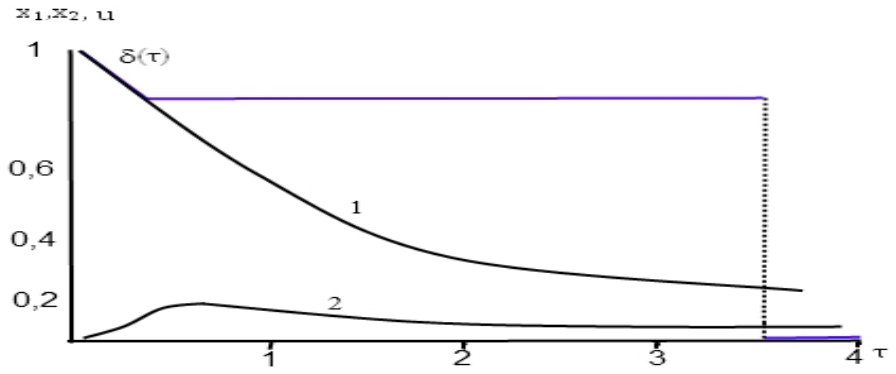


Fig. 3. The results of modeling of the optimal laser photoionization separation scheme for the Gd: δ+ dotted line−optimal shape of the laser pulse, curves 1 and 2 − the corresponding behavior of population of the ground and excited states (see text)

parameters of the laser separation scheme with ionization by a pulsed electric field, autoionization etc and ensure the efficiency of the isotopes separation process and technology. It should be noted that the presented approach can be also effectively used in searching for optimal schemes of a gamma-laser on rapidly decaying nuclear isomers and other similar problems [34-37].

References:

1. *Letokhov V.S.* Nonlinear Selective Photoprocesses in atoms and molecules. – M., Nauka, 1983.
2. *Bagratashvili V.N., Letokhov V.S., Makarov A.A., Ryabov E.A.* Multiple Photon infrared Laser Photophysics and Photochemistry. – N-Y, Acad.Publ., 1995.
3. *Bokhan P.A., Buchanov V., Fateev N., Kalugin M., Kazaryan M., Prokhorov A.M., Zakrevskỹ D.* Laser Isotope Separation in Atomic Vapor- N.-Y., Wiley, 2006.
4. *Glushkov A.V., Khetselius O.Y., Sofronkov A.N., Svinarenko A.A.* Catalysis as an effective tool of green chemistry: Novel electrodynamic and quantum chemical computational approaches to catalytic processes modeling // In: L. Mammino, Ed., Green Chemistry and Computational Chemistry, 1st Ed., Shared Lessons in Sustainability, Elsevier. – 2022. – P.333-354.
5. *Krasnov I.V., Shaparev N.Ya., Shkedov I.M.* Optimal laser effects. – Novosibirsk: Nauka, 1989.
6. *Glushkov A., Ambrosov S., Shpinareva I.* Quantum modelling and optimal governing by selective atomic photoprocesses. – Odessa: TEC, 2004.
7. *Khetselius O.* Forecasting evolutionary dynamics of chaotic systems using advanced non-linear prediction method // Dynamical Systems – Theory and Applications, Eds. *J. Awrejcewicz et al*. – 2013. – Vol.1. – P.145-152.
8. *Khetselius O.* Relativistic calculation of the hyperfine structure parameters for heavy elements and laser detection of the heavy isotopes // Phys.Scr. – 2009. – Vol. 135. – P.014023.
9. *Gubanova E., Glushkov A., Khetselius O., Bunyakova Yu., Buyadzhi V., Pavlenko E.* New methods in analysis and project management of environmental activity: Electronic and radioactive waste. – Kharkiv: FOP. – 2017.

10. *Stoll W.* Present Status of industrial Isotope separation by laser technology // Atomic and Molecular Pulsed Lasers. – Tomsk: SO RAN. –2001.
11. *Buchanov V., Kazaryan M., Kalugin M., Prokhorov A.* Laser separation of silicon isotopes by AVLIS Tech. // Atomic & Mol. Pulsed Lasers. –Tomsk: Nauka, 2001.
12. *Ambrosov S.V.* New optimal scheme for gases and isotopes optically discharged separation with penning and stochastic collisional ionization // Phys. of Aerodisp.Syst. –2003. – №40. – P.340-352.
13. *Khetselius O.* Relativistic perturbation theory calculation of the hyperfine structure parameters for some heavy-element isotopes // Int. J. Quant.Chem. – 2009. – Vol. 109. – P.3330-3335.
14. *Guyadec E., Ravoire J., Botter A., Lambert B, Petit A.* Effect of a magnetic field on the resonant multistep selective photoionization of gadolinium isotopes // Opt. Com. – 1990. – Vol.76(1). – P.34-41.
15. *Shigeki Tokita S., Izawa Y., Niki H., Kuwashima F.* Selectivity loss due to magnetic field in laser isotope separation of gadolinium based on polarization selection rules // Journ. of Nuclear Sci. and Tech. – 2012. – Vol.40(12). – P.1014-1018.
16. *Glushkov A.V., Khetselius O.Y., Svinarenko A.A. et al* Frontiers in green radiochemistry: New optimized quantum approach to laser separation of isotopes and transmutation of radioactive waste; In: *L. Mammino*, Ed., Green Chemistry and Computational Chemistry, Elsevier. – 2022. – P.385-402.
17. *Glushkov A.V., Khetselius O.Y., Kuznetsova A.A., Svinarenko A.A., Ternovsky V.* Advanced laser-photoionization scheme of separation of heavy isotopes in the gas separator devices // Physics of Aerodisp. Systems. – 2021. – Vol.59. – P.106-112.
18. *Glushkov A.V., Lepikh Ya.I., Ambrosov S.V., KhetseliusO.Yu.* New optimal schemes of the laser photoionization technologies for cleaning the semiconductor materials and preparing the films of pure composition at atomic level // Ukrainian Journal of Physics. – 2008. – Vol.53. – № 10. – P.1017-1022.
19. *Glushkov A., Prepelitsa G, Svinarenko A., Pogosov A., Shevchuk V., Ignatenko A., Bakunina E.* New laser photoionization isotope separation scheme with autoionization sorting of highly excited atoms for highly radioactive isotopes and products of atomic energetic // Sens.Electr. Microsys.Tech. – 2011. – Vol.2(8). – P.81-86
20. *Bekov G.I., Letokhov V.S., Matveev O.I., Mishin V.I.,* Observation of a long-lived autoionization state in the spectrum of the gadolinium atom // JETP Lett. –1978. – Vol. 28(5). – P.308-311.
21. *Goldansky V.I., Letokhov V.S.* Effect of laser radiation on nuclear decay processes // Sov. Phys. JETP. –1974. – Vol.67. – P.513-516.
22. *Baldwin G.G., Salem J.C., Goldansky V.I.* Approaches to the development of gamma ray lasers // Rev.Mod.Phys. – 1981. – Vol.53. – P.687-742.
23. *Ivanov L.N., Letokhov V.S.* Spectroscopy of autoionization resonances in heavy elements atoms // Com.Mod.Phys.D.: At.Mol.Phys. – 1985. – Vol.4. – P.169-184.
24. *Glushkov A.V., Ivanov L.N., Letokhov V.S.* Nuclear quantum optics // Preprint of Institute for Spectroscopy of the USSR AS, ISAN-N4. M., 1991.

25. *Glushkov A.V., Ivanov L.N.* DC Strong-Field Stark-Effect: consistent quantum-mechanical approach // J.Phys.B: At. Mol. Opt. Phys. – 1993. – Vol.26. – P.L379-386
26. *Glushkov A.V., Ivanov L.N.* Radiation Decay of Atomic States: atomic residue and gauge non-invariant contributions // Phys. Lett.A. – 1992. – Vol.170(1). – P.33-36.
27. *Ivanova E.P., Ivanov L.N., Kramida, A.E., Glushkov A.V.* High order corrections in the relativistic perturbation theory with the model zeroth approximation, Mg-Like and Ne-Like Ions // Phys. Scripta. –1985. – Vol.32. – P.513-522.
28. *Glushkov A., Khetselius O., Svinarenko A. et al,* QED calculation of the superheavy elements ions: energy levels, radiative corrections and hyperfine structure for different nuclear models// Nucl. Phys.A. – 2004. – Vol. 734S. – P.21-24
29. *Glushkov A.V.* Relativistic Quantum Theory. Quantum mechanics of Atomic Systems. – Odessa: Astroprint, 2008.
30. *Khetselius O.Y.* Quantum structure of electroweak interaction in heavy finite Fermi-systems. – Odessa: Astroprint, 2011.
31. *Glushkov A.V., Khetselius O.Y., Gurnitskaya E.P. et al.* Gauge-invariant QED perturbation theory approach to calculating nuclear electric quadrupole moments, hyperfine structure constants for heavy atoms and ions // Frontiers in Quantum Systems in Chemistry and Physics, Springer. – 2008. – Vol.18. – P.507-524.
32. *Svinarenko A., Glushkov A., Khetselius O. et al.* Theoretical spectroscopy of rare-earth elements: Spectra and Autoionization Resonances // In: Rare-Earth Element, Ed. J.E.A. Orjuela. Intech. – 2017. – P.83-104.
33. *Glushkov A.V., Rusov V.D., Ambrosov S.V., Loboda A.V.,* Resonance states of compound super-heavy nucleus and EPPP in heavy nucleus collisions // New Projects and New Lines of research in Nuclear physics.Eds. *Fazio G., Hanappe F.*- Singapore: World Sci. –2003. – P.142-154
34. *Glushkov A.V., Kondratenko P.A., Lepikh Ya.I., Fedchuk A.P., Svinarenko A.A., Lovett L.* Electrodynamical and quantum - chemical approaches to modelling the electrochemical and catalytic processes on metals, metal alloys and semiconductors // Int. J. Quant. Chem. – 2009. – Vol.109(14). – P.3473-3481.
35. *Ambrosov S., Khetselius O., Ignatenko A.* Wannier-Mott exciton and H, Rb atom in a DC electric field: Stark effect // Photoelectronics. – 2008.– Vol.17.– P. 84-87.
36. *Khetselius O.Y., Lopatkin Y., Dubrovskaya Y., Svinarenko A.* Sensing hyperfine-structure, electroweak interaction and parity non-conservation effect in heavy atoms and nuclei // Sensor Electr. and Microsyst. Tech. – 2010. – №2. – P.11-19.
37. *Khetselius O.Y., Ambrosov S., Lopatkin Y., Svinarenko A.* Laser photoionization isotope separation technology and new principal scheme for γ -laser on quickly decayed nuclear isomers with autoionization sorting of highly excited atoms // Photoelectronics. – 2010. – №19. – P.70-73.

Фізика аеродисперсних систем. – 2023. – № 61. – С.183-192

О.В. Глушков, О.Н. Софронков, Ю.В. Дубровська, Т.О. Флорко

Оптимальна лазерно-фотоіонізаційна схема розділення складних ізотопів в сепараторних приладах

АНОТАЦІЯ

Запропоновано ефективний підхід до визначення параметрів оптимальних схем лазерної фотоіонізації важких ізотопів (як приклад розглянуто атоми Gd) з іонізацією на останній стадії імпульсним електричним полем, автоіонізацією через вузькі автоіонізаційні резонанси, або за рахунок зіткнень для поділення ізотопів в сепараторних пристроях. На основі теорії оптимального управління і розроблених раніше теоретичних квантових підходів (енергетичний формалізм, релятивістська багаточастинкова теорія збурень з 0-вим наближенням Дірака-Кона-Шема-Штурму) для обчислення характеристик елементарних атомних процесів (амплітуд, перерізів збудження, іонізації, енергий, ширин автоіонізаційних резонансів, тощо) пропонується оптимізована схема поділення ізотопів Gd методом 3-ступенчатої лазерної фотоіонізації з іонізацією на фінальній стадії імпульсним електричним полем, іонізацією через вузькі автоіонізаційні резонанси. Вперше теоретично обчислені параметри вузьких автоіонізаційних резонансів для Gd в достатньо слабкому електричному полі у відмінній згоді з даними відомого експерименту Летохова та інш. Вузькі авторезонанси в Gd (очевидно, взагалі для будь-якого атому лантанідів або актинідів) мають порівняно великий час життя, відповідно їх перерізи збудження, іонізації чисельно мають такий ж самий порядок як й перерізи збудження на початковій стадії схеми. Тому використання цих станів може забезпечити оптимальну реалізацію лазерної схеми поділення важких ізотопів. Отримані результати для Gd підтверджують перспективність побудови з використанням моделей оптимального керування ефективних схем методу лазерної фотоіонізації з іонізацією на фінальній стадії імпульсним електричним полем, автоіонізацією та дозволяють визначити оптимальні параметри схеми, у т.ч., діаграми атомних переходів, форму лазерних імпульсів тощо. Є сподівання, що дана робота забезпечить також нові можливості подальшого розвитку лазерної хімії лантанідів, а також актинідів з урахуванням нової фізики автоінізаційних резонансів в їх спектрах.

***Ключові слова**: поділення важких ізотопів, метод селективної лазерної фотоіонізації атомів, квантові моделі елементарних атомних процесів збудження та іонізації, вузькі автоіонізаційні резонанси, моделі оптимального керування, ізотопи гадолінію*

Фізика аеродисперсних систем. – 2023. – № 61. – С.193-201

ФІЗИКА АЕРОЗОЛІВ

УДК: 621.791; 533.9

Кіро С.А[1]., Абрамова Н.М[1]., Грідяєв В.В[2]., Гусельникова Н.О[1].

[1]Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України, м. Одеса. E-mail: eksvar@ukr.net
[2]Національний ТУ "Дніпровська політехніка", кафедра охорони праці та цивільної безпеки.

Елементний склад частинок, що утворюються при зварюванні штучними електродами

Методом рентгеноспектрального електронно-зондового мікроаналізу досліджено елементний склад респірабельних частинок зварювального аерозолю (ЗА), що утворюється зварюванні вуглецевих і низьколегованих сталей штучними електродами з рутиловим (АНО-4) і основним (УОНИ 13/45) типом покриття. У діапазоні аеродинамічного діаметра від 0,25 до 16 мкм усі частинки ЗА були розділені на три групи: з низьким (Fe≤20%), середнім (20%<Fe<40%) та високим (Fe≥40%) вмістом заліза. Кожна група містить різну кількість елементів, що походять зі зварювальних матеріалів, та відображає механізм її утворення. Їх відносний вміст у ЗА залежить від аеродинамічного діаметра частинок, типу покриття електродів і потужності дуги. Частинки із середнім вмістом заліза (агломерати нанорозмірних первинних частинок) становлять найчисленнішу групу (понад 70%) респірабельних частинок ЗА. Для кожного типу електродів їх середній елементний склад не залежить від розміру агломератів. Частинки з низьким вмістом заліза містять різні комбінації елементів з покриття електродів, і різноманітність комбінацій збільшується зі зростанням їх аеродинамічного діаметру. Ці частинки ЗА можна ідентифікувати як агрегати агломератів первинних частинок та мікробризок, що утворюються при дезінтеграції покриття електрода. Частинки ЗА з високим вмістом заліза утворюються внаслідок агрегації мікрокрапель розплавленого електродного металу та агломератів первинних нанорозмірних частинок. Вони здебільшого містять залізо (60–70%) та кисень (15–35%). Їх середній елементний склад не залежить від розміру агрегатів, типу електродного покриття і потужності дуги. Отримані результати можуть бути корисними для аналізу та оцінки ризиків для здоров'я зварників.

Ключові слова: *зварювальний аерозоль, штучні електроди,рентгеноспектральний електронно-зондовий мікроаналіз, елементний склад частинок, аеродинамічний діаметр.*

Вступ. Основним шкідливим фактором зварювального виробництва є зварювальний аерозоль (ЗА) – токсичні аеродисперсні частинки конденсаційного і дезінтеграційного походження діаметром 0,003-20 мкм. За даними [1] понад 80% виявлених випадків професійних захворювань зварників (хронічний бронхіт, пневмоконіоз, інтоксикація металами тощо) викликані дією ЗА. Тому проблема створення безпечних умов праці зварників і робітників суміжних професій привертає увагу науковців вже понад 50 років. Розвинуто теоретичні уявлення про механізм утворення ЗА, випаровування і дезінтеграцію зварювальних

DOI: 10.18524/0367-1631.2023.61.292233

матеріалів при електродуговому процесі, визначено залежності валових показників ЗА (швидкість утворення, хімічний і дисперсний склад) від способів і режимів зварювання, складу зварювальних матеріалів та захисного газу [2-9]. Встановлено, що частинки ЗА у повітрі робочої зони мають трьохмодове розподілення за розмірами, де перші дві моди – агломерати нанорозмірних первинних частинок кластерної і ланцюжково-кластерної морфології, а третя мода – мікрочастинки дезінтеграції зварювальних матеріалів [10, 11]. Створено бази даних, що зв'язують валовий хімічний склад ЗА зі складом зварювальних матеріалів, наприклад, [12]. Одержані дані та закономірності використано для створення малотоксичних штучних електродів шляхом оптимізації складу їх покриття і режимів зварювання. Однак технологічні можливості зменшення токсичності ЗА обмежені вимогами забезпечення якості зварного з'єднання і швидкість утворення ЗА при зварюванні штучними електродами як і раніше досить велика (3-25 мг/с).

На сьогодні пріоритетним напрямком досліджень ЗА є вміст і хімічний склад нанорозмірних частинок та їх агломератів у зоні дихання зварника. Такі частинки мають значно більшу біологічну активність у порівнянні з мікрочастинками дезінтеграції через їх високу питому поверхню і сорбційну здатність та можливість проникати крізь бар'єрний шар епітеліальних клітин і попадати у кровоток [13, 14]. Тому оцінка потенційного ризику для здоров'я зварників тільки за показниками масової концентрації і валового хімічного складу ЗА є недостатньою [13]. Наявної на теперішній час інформації щодо токсичності ЗА різного хімічного складу і дисперсності недостатньо для визначення які саме показники фізико-хімічних властивостей частинок (наприклад: частка, елементний склад і/або питома площа поверхні частинок певного діапазону розмірів) та, відповідно, які методики їх визначення слід використовувати при прогнозуванні дії ЗА на здоров'я зварників. Отже, існує необхідність проведення досліджень, спрямованих на встановлення взаємозв'язку між розміром частинок ЗА та їх хімічним складом.

Метою роботи є дослідження взаємозв'язку елементного і дисперсного складу частинок ЗА, що утворюються при зварюванні вуглецевих і низьколегованих сталей найбільш поширеними типами штучних електродів.

Методика експерименту. Для дослідження елементного складу частинок ЗА було вибрано електроди діаметром 4 мм з однаковим складом електродного металу (дріт Св08) і різними типами покриття: рутиловим - АНО-4 та основним (карбонатно-флюоритовим) - УОНИ 13/45. Наплавлення пластин сталі Ст.3 проводили у зварювальній камері [10, 11] постійним струмом зворотної полярності при двох значеннях потужності дуги P=5,0 кВт (I=180 А, U=28 В) і P=6.7 кВт (I=210 А, U=32 В), швидкість зварювання складала 4 мм/с. ЗА на відстані 40 см від дуги уловлювали щілинним повітрязабірником при об'ємній швидкості видаленого повітря 75 л/с і направляли у вертикально розташовану камеру (висота 1,9 м, діаметр 0,19 м) для ізокінетичного відбору проб. Восьмиступеневий імпактор Бернера LPI 0,06/30 л/хв використано для розподілення проб ЗА на фракції по аеродинамічному діаметру частинок: №1 – 0.0625-0.125 мкм; №2

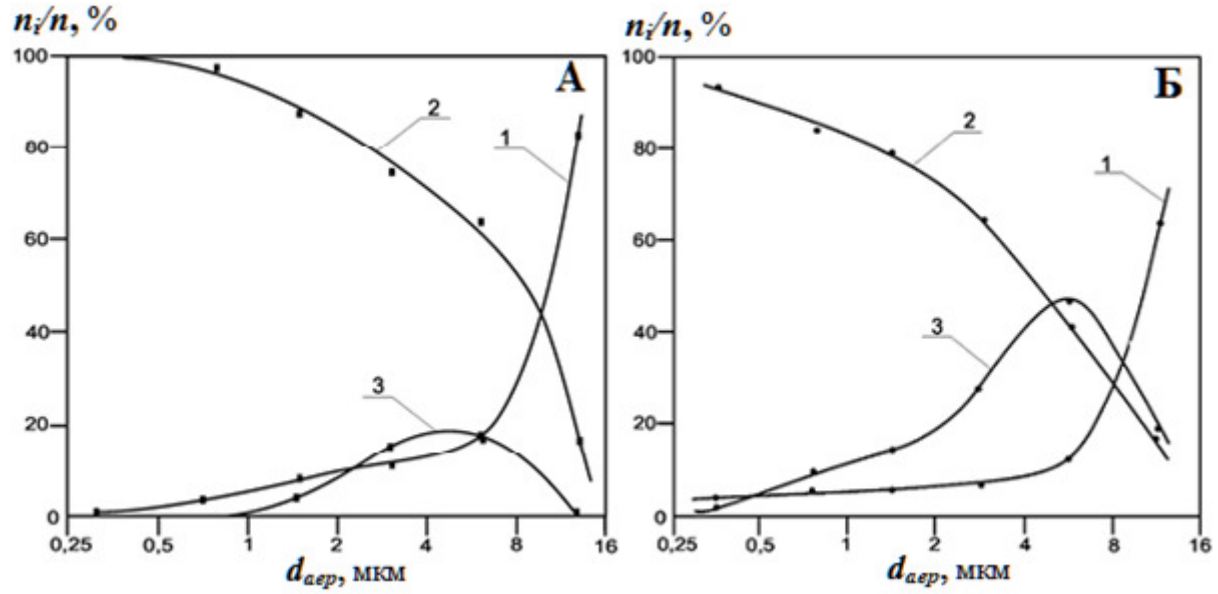


Рис.1 Залежність процентної частки груп частинок ЗА з низьким (Гр.1) – 1, середнім (Гр.2) – 2 і високим (Гр.3) – 3 вмістом Fe від аеродинамічного діаметра частинок при зварюванні електродами АНО-4: А - *P*=5,0 кВт, В - *P*=6,7 кВт.

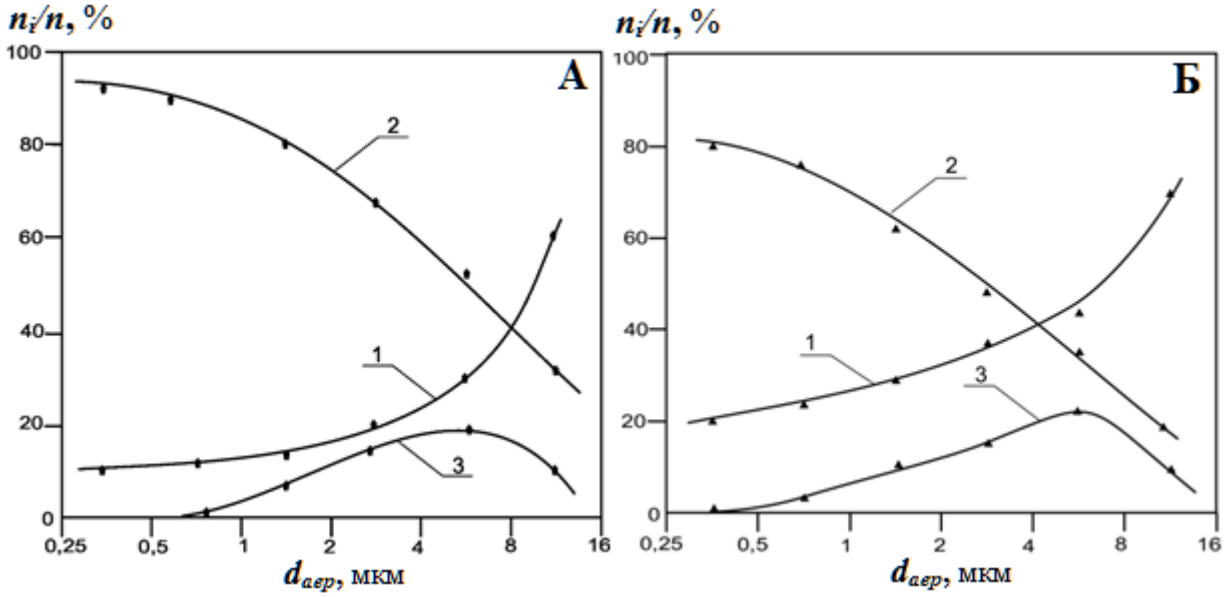


Рис.2 Залежність процентної частки груп частинок ЗА з низьким (Гр.1) – 1, середнім (Гр.2) – 2 і високим (Гр.3) – 3 вмістом Fe від аеродинамічного діаметра частинок при зварюванні електродами УОНИ 13/45: А - *P*=5,0 кВт, В - *P*=6,7 кВт.

– 0.125-0.25 мкм; №3 – 0.25-0.5 мкм; №4 – 0.5-1.0 мкм; №5 – 1.0-2.0мкм; №6 – 2.0-4.0 мкм; №7 – 4.0-8.0 мкм; №8 – 8.0-16.0 мкм. Для рентгеноспектрального електронно-зондового мікроаналізу елементного складу частинок з $d_{аер}$≥0.25 мкм фракції №3-№8 було відібрано на срібні підкладки згідно рекомендацій [15]. Для одержання зразків з одношаровим розміщенням відокремлених частинок час відбору проб складав 3-5 с для фракцій №3 і №4 та 30-70 с для фракцій №5-№8. Для визначення масової частки фракцій №1-№8 у ЗА проби відбирали протягом 70 с на целюлозні фільтри, а зважування фільтрів проводили з точністю 10^{-5} г (мікроваги МХ5)при постійній температурі 21±0.5^{0}С і вологості 50±5% повітря.

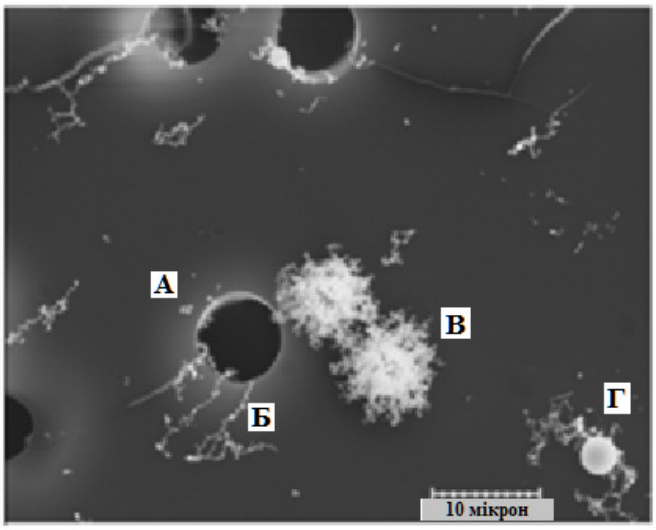


Рис.3 Мікрофотографії частинок ЗА при зварюванні штучними електродами [10]. Агломерати нанорозмірних первинних частинок: А - кластерної морфології, Б - ланцюжково-кластерної морфології; В – агрегати частинок дезінтеграції покриття електродів і агломератів нанорозмірних первинних частинок; Г - агрегати частинок дезінтеграції крапель електродного метала і ланцюжково-кластерних агломератів.

Визначення вмісту елементів (починаючи з вуглецю) у частинках фракцій проводили на стенді JEOL 733 EPMA(Центр мікроаналізу Антверпенського університету), оснащеному енергодисперсійним рентгенівським детектором (OxfordEDXLi) з супертонким атмосферним вікном [16, 17]. Для фракцій №3-№8 досліджували по 200 вибраних випадковим чином частинок. Отримані характеристичні рентгенівські спектри частинок обробляли методом найменшими квадратів, а елементний склад обчислювалася за допомогою апроксимаційного-гометоду Монте-Карло [16, 17].

Результати та їх обговорення. Для визначення тенденцій зміни елементного складу частинок ЗА зі збільшенням їх аеродинамічного діаметра та потужності дуги всі досліджені частинки по вмісту заліза було розподіллено на три групи (мас.%): група 1 (далі Гр.1) - Fe≤20%, група 2 (Гр.2) – 20%<Fe<40% і група 3 (Гр.3) - Fe≥40% (Гр.3) [10]. Процентні частки цих груп частинок у фракціях ЗА електродів АНО-4 і УОНИ 13/45 представлено на рис.1 і рис.2 відповідно.

Як видно, співвідношення між групами у кожній фракції ЗА залежить від діаметра частинок, а також складу покриття електродів і потужності дуги. Частка частинок Гр.2 зі середнім вмістом Fe складає понад 70-80% від загальної кількості частинок ЗА у діапазоні аеродинамічних діаметрів 0,25-16 мкм. Вони являють собою агломерати нанорозмірних первинних частинок кластерної і ланцюжково-кластерної морфології (рис.3).

Максимальні лінійні розміри частинок Гр.2 досягають 20-25 мкм, проте їх аеродинамічний діаметр не перевищує 10 мкм. Середній елементний склад частинок Гр.2 фракцій ЗА електродів АНО-4 та УОНІ 13/45 надано у таблицях 1 та 2 відповідно. Отримані результати показують, що середній (по кожній фракції)

Таблиця 1. Середній елементний склад (мас.%) частинок Гр.2 фракцій ЗА електродів АНО-4 (домішкові елементи F, P, S, Cl, Ca, Cr).

№ фракції ($\bar{d}_{аер}$ мкм)	*P*= 5.0кВт									
	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ti	Mn	Fe
№3(0.375)	7.3	29.4	2.5	2.2	1.2	7.9	3.8	0.7	6.6	34.5
№4 (0.75)	10.3	26.9	2.7	2.6	2.1	8.0	3.3	1.5	7.3	31.8
№5 (1.5)	8.1	28.3	2.7	2.3	1.7	7.3	3.7	1.5	7.4	33.4
№6 (3)	7.6	27.9	2.1	1.9	1.3	7.2	3.7	1.6	7.8	34.8
№7 (6)	6.9	28.5	2.2	1.8	0.9	7.6	3.9	1.6	8.1	35.0
№8 (12)	11.1	29.4	2.2	1.7	1.2	7.1	2.9	2.1	6.5	32.0
P=6.7кВт										
№3(0.375)	4.2	27.5	2.5	2.7	1.2	9.8	3.5	2.0	9.2	34.1
№4 (0.75)	3.6	28.3	2.2	2.5	2.0	10.9	3.8	2.1	9.3	33.7
№5 (1.5)	3.5	29.2	2.2	2.7	2.4	10.9	2.7	2.0	8.8	32.9
№6 (3.0)	3.5	26.6	2.1	2.3	1.8	9.3	3.0	2.3	9.4	35.9
№7 (6.0)	2.0	28.4	1.9	1.7	1.7	9.0	3.9	2.5	9.9	35.2
№8 (12.0)	5.1	26.5	2.0	1.9	1.5	9.5	3.5	2.5	9.3	34.4

Таблиця 2. Середній елементний склад (мас.%) частинок Гр.2 фракцій ЗА електродів УОНИ 13/45 (домішкові елементиP, S, Cl, Ti,Cr).

№ фракції ($\bar{d}_{аер}$ мкм)	*P*=5.0кВт										
	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	Fe
№3(0.375)	8.5	27.2	8.6	5.1	0.9	1.4	4.5	0.6	5.7	6.0	30.5
№4 (0.75)	10.0	21.1	8.3	5.5	1.9	2.7	5.0	1.2	4.8	6.9	29.9
№5 (1.5)	8.9	27.3	7.8	3.6	1.4	1.7	5.6	0.7	5.2	6.2	30.4
№6 (3.0)	8.0	25.4	8.7	4.5	1.2	1.6	5.2	0.9	4.9	6.6	31.2
№7 (6.0)	7.1	24	7.5	3.8	1.3	1.4	5.9	0.8	6.1	7.5	32.8
№8 (12.0)	5.2	25.1	7.6	3.4	1.2	1.2	6.5	1.4	4.8	8.9	33.3
P=6.7кВт											
№3(0.375)	17.2	20.4	16.1	4.4	0.9	2.9	4.2	0.4	3.2	4.9	24.1
№4 (0.75)	13.1	21.4	17.8	4.4	0.7	1.9	4.2	0.3	4.4	3.8	25.8
№5 (1.5)	14.0	24.3	15.5	2.8	1.1	1.4	5.2	0.1	3.2	5.2	25.7
№6 (3.0)	9.6	24.6	17.5	4.0	0.7	1.0	5.1	0.1	4.9	5.0	26.1
№7 (6.0)	10.3	24.3	15.9	2.8	1.1	1.1	5.5	0.7	2.6	4.9	28.1
№8 (12.0)	9.8	27.1	16.6	2.5	1.0	0.8	5.6	0.5	3.6	4.2	26.8

елементний склад частинок Гр.2 практично не залежить від їх аеродинамічного діаметра.

У той же час для частинок Гр.2 ЗА електродів АНО-4 та УОНІ 13/45 спостерігаються протилежні тенденції зміни вмісту основних елементів зі збільшенням потужності дуги. Так, у ЗА електродів з рутиловим покриттям (АНО-4) вміст Al, Si, Ti та Mn у частинках Гр.2 збільшується на ~30-50%, вуглецю зменшується у ~2,3 рази, а O, Na, Mg, K і Fe практично не змінюється зі збільшен-

Таблиця 3. Типові елементні склади (мас. %) частинок Гр.1 фракцій №3-№8 ЗА електродів АНО-4 та УОНІ 13/45.

ЗА	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe
АНО	25.9	37.3	-	19.7	2.3	2.5	2.4	-	-	1.1	1.2	4.7
	6.9	35.0	0.2	0.7	1.0	2.3	42.7	2.0	0.9	0.5	1.4	7.3
	1.9	26.2	0.4	0.8	1.4	64.8	0.6	-	-	0.2	0.8	2.0
	16.9	23.1	-	3.4	5.7	10.3	17.6	-	0.9	3.4	3.5	11.4
	4.4	31.1	0.3	1.5	3.6	4.4	5.9	1.4	1.1	26.0	5.3	13.6
	1.6	28.6	0.7	2.8	2.4	2.8	9.0	13.2	0.2	11.4	8.1	16.9
УОНИ №3*	18.9	23.7	5.5	4.2	1.9	4.0	7.0	0.6	12.6	1.4	4.3	14.2
	7.0	18.1	14.6	13.2	12.3	23.5	-	1.0	8.1	-	-	-
	13.5	19.1	11.1	7.8	1.1	1.3	5.8	8.4	8.1	0.8	4.5	15.5
	27.4	25.9	7.7	2.6	2.1	4.7	8.5	0.4	4.6	1.7	3.0	9.1
	21.7	30.4	2.3	3.7	2.0	7.6	16.3	0.7	6.4	-	0.4	6.8
	9.6	26.8	15.1	9.9	1.2	2.5	0.5	7.5	9.8	-	4.1	11.8
	3.7	29.8	5.2	3.9	1.4	1.6	5.2	1.9	30.9	-	2.3	12.7

* - тільки для фракції №3

ням потужності дуги.У ЗА електродів з основним типом покриття (УОНІ 13/45) вміст Na, Mg, Ca, Al, Mn і Fe в частинках Гр.2 зменшується на ~20-40%, C і F зростає в 1.5-2 рази, а O, Al і Si практично не змінюється.Що стосується вмісту токсичного Mn - відношення Mn/Fe у частинках Гр.2 ЗА електродів АНО-4 збільшується від 0.22 до 0.27, а електродів УОНІ 13/45 зменшується від 0.22 до 0.18 при зростанні потужності дуги.

Вусіх фракціях частинки Гр.1 (з низьким вмістом заліза) містять переважно різні комбінації елементів покриття електродів (Na, Mg, Al, Si, K, Ti для електродів АНО-4 та додатково Ca та F для УОНІ 13/45), а також вуглець і кисень, причому різноманітність комбінацій елементів у частинках збільшується зі зростаннямd_{aep}. Типові елементні склади частинок Гр.1 показано у таблиці 3.

За морфологією частинки Гр.1 можна ідентифікувати як агрегати частинок дезінтеграції матеріалів покриття електродів і агломератів нанорозмірних первинних частинок (рис.3). Причинами дезінтеграції покриття електродів є інтенсивне газоутворення при його плавленні внаслідок термолізу карбонатів, піролізу целюлози, пірогідролізу CaF_2 тощо, а також розбризкування розплавленого шлаку при його стіканні безпосередньо в зварювальну ванну[19]. Слід зазначити, що ~25% частинок Гр.1 мають високий вміст(від 16 до 35%) вуглецю. Утворенняkарбонатів викликано взаємодією CO_2 атмосфери дуги з оксидами шлакового розплаву CaO, K_2O, Na_2O, MgO, Al_2O_3 і SiO_2.

Частинки Гр.3 з високим вмістом заліза утворюються в результаті дезінтеграції крапель електродного металу і за морфологією являють собоюагрегати мікрокрапель електродного метала і ланцюжково-кластерних агломератів (рис.3). Причинами дезінтеграції крапель розплавленого електродного металу є: вибухове руйнування перемички між краплею, що відривається, і електродом в результаті різкого збільшення щільності струму; локальне вибухоподібне виділення газів в об'ємі металу, що викликано металургійними реакціями, та приз-

Таблиця 4.Типові елементні склади (мас. %) частинок Гр.3 фракцій №5-№8 ЗА електродів АНО-4 та УОНІ 13/45.

ЗА	Fe	Mn	Ca	K	Si	O	C
Фракції №5-№8	59.8	2.8	-	-	1.8	31.2	2.2
	63.4	4.2	2.8	3	2.2	21.3	2.6
	69.3	3.9	1.1	2.5	3	16.8	2.8
	62.1	3.1	-	-	1	31.9	1.4

водить до викиду мікробризок електродного металу з крапель або, що буває рідше, із зварювальної ванни [19]. А поза зоною атмосфери дуги відбувається високотемпературне окислення або горіння мікрокрапель.

Оскільки основну частку маси частинки Гр.3 складаємікрокрапля електродного металу, то вона і визначає загальний елементний склад частинок. Для них характерно несуттєві відмінності у елементному складі - містять, переважно60–70% Fei 15–35%кисню (таблиця 4), а також незалежність від складу покриття штучних електродів.

Як видно з рис.1 та рис.2, основними параметрами, що визначають інтенсивність дезінтеграції крапель електродів металу, є потужність зварювальної дуги та склад покриття електродів. Збільшення *P* для електродів з рутиловим покриттям (АНО-4) призводить до помітного зростання частки частинок Гр.3 уЗА та збільшення діапазону їх розмірів. У той же час частка частинок Гр.1 з низьким вмістом заліза незначно зменшується. Аеродинамічний діаметр частинок Гр.3 перевищує d_{aep}>0.7 мкм і у міру його зростання, їх частка у ЗА спочатку збільшується до 18-47% (фракція №7), а потім зменшується до 3-16% (фракція №8). Існування максимуму можна пояснити тим, що мікробризки електродного металу діаметром понад 20 мкм не встигають значно випаровуватися в атмосфері зварювальної дуги, і не потрапляють у діапазон аеродинамічних діаметрів респірабельних частинок ЗА. Для електродів з основним типом покриттям УОНИ 13/45 спостерігаються протилежні тенденції - зі збільшенням потужності дуги частка частинок Гр.1 з низьким вмістом заліза у ЗА збільшується в ~2 рази, а частка частинок Гр.3 практично не змінюється. Максимальне значення частки (60-80%) частинок Гр.1 у ЗА спостерігається у фракції №8, а середній вміст Fe становить ~9%.

Висновки. Встановлені відмінності у елементному складі респірабельних частинок ЗА відображають різні умови їх утворення в процесі зварювання. Масова частка частинок фракцій №5-№8 (1-16 мкм) складає у ЗА штучних електродів ~40%. Тому, як валовий елементний склад ЗА електродів АНО-4 і УОНИ 13/45 [20], так і склад частинок фракції PM2,5 (d_{aep} <2.5 мкм)[10], що осаджуються переважно в трахео-бронхіальній та альвеолярній областях дихальної системи,не відображаютьелементний склад частинок конденсаційного походження (Гр.2) - агломератів нанорозмірних первинних частинок, які завдяки високій питомій поверхні (S_{num}~50-70 м^2/г) становлять найбільшу небезпеку при інгаляції.Враховуючи вищевикладене, визначення хімічного складу інгаляційної екс-

позиції частинок ЗА слід проводити лише для фракції d_{aep} <0.5 мкм. Елементний склад та питома поверхня цієї фракції характеризують середній хімічний склад та дисперсність первинних нанорозмірних частинок, визначення яких необхідно для аналізу і оцінки ризиків для здоров'я зварників.

Література:

1. *Antonini J.M.* Health effect of welding // Critical Reviews of Toxicology. – 2003. – Vol. 33, № 1. – P. 61-103.
2. *Voitkevich V.G.* Welding fumes formation, properties and biological effects. – Abington Publishing, 1995. – 111 p.
3. Металлургия дуговой сварки. Процессы в дуге и плавление электродов. *Походня И.К.* (ред.), *Горпенюк В.Н., Миличенко С.С., Пономарев В.Е., Стародубцев Л.В., Швачко В.И., Явдошин И.Р.* – К.: Наук. думка, 1990. – 224 с.
4. *VishnyakovV.I., KiroS.A., OpryaM.V., ChursinaO.D., EnnanA.A.* Numerical and experimental study of the fume chemical composition in gas metal arc welding // Aerosol Sci. Eng. – 2018. – Vol. 2, № 3. – P. 109–117.
5. *Sowards J.W., Lippold J.C., Dickinson D.W., Ramirez J.C.* Characterization of Welding Fume from SMAW Electrodes - Part I // Welding Journal. – 2008. – Vol. 87, № 4. – P. 106-112.
6. *Pohlmann G., Holzinger C., Spiegel-Ciobanu V. E.* Comparative investigations in order to characterise ultrafine particles in fumes in the case of welding and allied processes // Welding and Cutting. – 2013. – Vol. 12, № 2. – P. 2-10.
7. *Berlinger B., Benker N., Weinbruch S., L`Vov B., Ebert M., Koch W., Ellingsen D.G., Thomassen Y.* Physicochemical characterization of different welding aerosols // Anal. Bioanal.Chem. – 2011. – Vol. 399. – P. 1773–1780.
8. *Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Oprya M.V., Chursina O.D., Ennan A.A-A.* Formation of particles in welding fume plasmas: Numerical modeling and experiment // Ukr. J. Phys. – 2019. – Vol. 64, № 5. – P. 380-393.
9. *Левченко О.Г., Безушко О.Н.* Математическое моделирование химического состава сварочного аэрозоля при ручной дуговой сварке // Автом. сварка. – 2017. - №1. – с.35-38.
10. *Oprya M., Kiro S., Worobiec A., Horemans B., Darchuk L., Novakovic V., Ennan A., Van Grieken R.* Size distribution and chemical properties of welding fumes of inhalable particles // J. Aerosol Sci. - 2012. - Vol. 45. - P. 50-57.
11. *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 // J. Aerosol Sci. – 2013. – Vol. 64. –P.103-110.
12. *Fasiska, E.J., Wagenblast, H.W., Nasta, M. Characterization of Arc Welding Fume.* – Miami, FL, American Welding Society, 1983. – 56 p.
13. *Oberdörster G., Maynard A., Donaldson K., Castranova V., Fitzpatrick J.* Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy // Particle and Fibre Toxicology. – 2005. – Vol. 2, № 8. – P. 1-35.
14. *Nemmar A., Hoet P.H.M., Vanquickenbome B., Dinsdale D., Thomeer M., Hoylaerts M.F., Vanbilloen H., Mortelmans L., Nemery B.* Passage of inhaled particles into the blood circulation in humans // Circulation. – 2002. – Vol. 105. – P. 411-414.

15. *Szaloki I., Osan J., Worobiec A., de Hoog J., Van Grieken R.* Optimization of experimental conditions of thin-window EPMA for light-element analysis of individual environmental particles // X-Ray Spectrometry. – 2001. - Vol. 30. – P. 143-155.
16. *Osan J., Szaloki I., Ro C.U., Van Grieken R.* Light element analysis of individual microparticles using thin-window EPMA // Mikrochimica Acta. – 2000. – Vol. 132. – P. 349–355.
17. *Szaloki I., Osan J., Ro C.U., Van Grieken R.* Quantitative characterization of individual aerosol particles by thin-window electron probe microanalysis combined with iterative simulation // Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy. – 2000. – Vol. 55. – P. 1017–1030.
18. *Worobiec A., Stefaniak E., Kiro S., Oprya M., Bekshaev A., Spolnik Z., Potgieter-Vermaak S.S., Ennan A., Van-Grieken R.* Comprehensive microanalytical study of welding aerosols with x-ray and Raman based methods // X-rayspectrometry. – 2007. – Vol. 36, N 5. – P. 328-335.
19. *Ерохин А.А.* Основы сварки плавлением. Физико-химические закономерности. – М.: Машиностроение, 1973. -448с.
20. *Voitkevich V.G., Bezruk L.I., Esaulenko G.B.* Investigation of welding fume by electron microscopy method // The Paton Welding Journal. - 1984. – N 6. – P. 33–35.

S.A. Kiro, N.N. Abramova, V.V. Gridyaev, N.O. Huselnykova

Elemental composition of particles formed during welding with stick electrodes

SUMMARY

The elemental composition of welding fume (WF) respirable particles formed in carbon and low-alloy steels welding with stick electrodes with rutile (ANO-4) and the basic (UONI 13/45) type of coating was studied by X-ray-spectral electron-probe microanalysis. In the range from 0.25 to 16 μm aerodynamic diameter, all WF particles were divided into three groups according to their iron content: low (Fe≤20%), medium (20%<Fe<40%) and high (Fe≥40%). Each group contains various amounts of elements originating from the welding materials, which reflects their formation mechanism. Their relative abundance in WF depends on the particles aerodynamic diameter, type of electrode coating and the arc power. Particles with the medium iron content (agglomerates of nanosized primary particles) formed the largest group (over 70%) of respirable WF particles. For each electrode type, their average elemental composition does not depend on the size of the agglomerates. The low iron particles contain various combinations of electrode coating elements, and the variety of combinations increases with their aerodynamic diameter grows.These WF particles can be identified as aggregates of primary particles agglomerates and microspatters formed by disintegration of the electrode coating. WF particles with a high iron content are formed by aggregation of molten electrode metal microdroplets and nanosized primary particles agglomerates. They mainly contain iron (60–70%)and oxygen (15–35%). Their average elemental composition does not depend on the size of the aggregates, type of electrode coating and the arc power. The obtained results can be useful for the analysis and assessment of health risks for welders.

Key words: *welding aerosol, stick electrodes, X-ray spectral electron-probe microanalysis, particles elemental composition, aerodynamic diameter.*

Фізика аеродисперсних систем. – 2023. – № 61. – С.202-211

УДК 628.16.081.3

Кіро С.А.[1], Абрамова Н.М.[1], Грідяєв В.В.[1,2], Хома Р.Є.[1,3]

[1]Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України, м. Одеса. E-mail: eksvar@ukr.net
[2]Національний "Дніпровська політехніка" пр. Д. Яворницького, 19, м. Дніпро, 49005
[3]Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082

Імпрегнований волокнистий хемосорбент аміаку на основі лимонної кислоти. Прогнозування захисних характеристик

Досліджено вплив відносної вологості (RH) газоповітряного середовища на хемосорбцію аміаку імпрегнованим волокнистим хемосорбентом (ІВХС), який одержували просоченням нетканого голкопробивного матеріалу з поліефірних волокон водним розчином лимонної кислоти (40 *мас .%*) *з модифікаторами (гліцерин, хлорид натрію та етанол) для рівномірного розподілу хемосорбенту на поверхні волокон і підвищення адгезії до складу просочувального розчину. Показано, що вихідні криві проскоку аміаку через нерухомий шар ІВХС* $c_{np}(t_{np})$ *в координатах* $\ln(c_0/c_{np}-1)$, t_{np} *при всіх значеннях відносної вологості з достовірністю* $R^2 \geq 0.95$ *апроксимуються прямими лініями і для кількісного опису системи аміак-ІВХС можна застосувати теоретичну модель Уїлера-Джонаса. Зіставленням експериментальних і теоретичних кривих* $c_{np}(t_{np})$ *в координатах* $\ln(c_0/c_{np}-1)$, t_{np} *визначено невідомі модельні параметри: константу швидкості хемосорбції і сорбційну ємність одиниці маси ІВХС та їх залежності від відносної вологості газоповітряного середовища (ГПС). Встановлено, що сорбційна ємність ІВХС лінійно зростає із збільшенням* RH, *а константа швидкості хемосорбції система-міаміак-ІВХС не залежить від відносної вологості ГПС і складає 3600 хв*$^{-1}$. *Експериментально досліджено вплив відносної вологості ГПС і товщини шару на час захисної дії ІВХС щодо аміаку та обґрунтовано адекватність застосування моделі Уїлера-Джонаса для прогнозування ресурсу ІВХС для умов реального використання.*

Ключові слова: *імпрегнований волокнистий хемосорбент, протигазові фільтри, аміак, динамічна сорбція, математична модель адсорбції, вихідні криві проскоку, константа швидкості хемосорбції, сорбційна ємність, час захисної дії.*

Вступ. У хімічній промисловості аміак широко використовується при виробництві мінеральних добрив, азотної кислоти, вибухових речовин, як основний газ-охолоджувач у холодильних установках і відноситься до одного з найпоширеніших забруднювачів повітря [1]. У зв'язку з цим проблема очищення повітря та промислових викидів в атмосферу, а також захист органів дихання робітників від аміаку є дуже актуальною.

При очищенні технологічних газів та в засобах індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД) використовують хемосорбенти аміаку на основі активованого вугілля (АВ), імпрегнованого солями 3d-металів ($CuSO_4$, $CuCl_2$, $NiCl_2$, $ZnCl_2$ тощо), здатних утворювати комплексні сполуки з аміаком [2, 3], а також імпрегновані волокнисті хемосорбенти (ІВХС), які поглинають аміак за рахунок реакцій соле- або комплексоутворення [4, 5]. На відміну від гранульованих хемосорбентів на основі АВ, ІВХС мають низку переваг[4]. Волокна діаметром

DOI: 10.18524/0367-1631.2023.61.292234

10-30 мкм забезпечують рівнодоступність всіх функціональних груп на їх поверхні (сорбційна рівновага встановлюється дуже швидко) та незначний опір фільтруючого шару. Це дозволяє використовувати ІВХС при виготовлені протигазових елементів для спорядження газоочищувального обладнання, в тому числі ЗІЗОД. Для оцінки впливу різних конструкцій та/або матеріалів, ранжування активності хемосорбентів необхідно розробити процедуру прогнозування ресурсу ІВХС в умовах реального використання.

Для АВ процедура прогнозування полягає у визначенні кореляцій між сорбційними характеристиками фільтра (сорбційної ємності та швидкості сорбції) та швидкістю фільтрації, концентрацією адсорбтива, температурою та відносною вологістю газоповітряного середовища(ГПС) з використанням експериментальних вихідних кривих проскоку, отриманих у лабораторних умовах. Основою для прогнозування є аналітична модель, що описує концентраційні криві проскоку адсорбтива через нерухомий шар АВ, яка використовується для екстраполяції лабораторних результатів на реальні ситуації [6]. Найбільш широке застосування для різних адсорбційних систем з АВ отримала модель Уїлера-Джонаса [7, 8] завдяки її простоті та легкодоступним макроскопічним параметрам. Хоча рівняння Уїлера-Джонаса було отримано для розрахунку часу захисної дії при адсорбції органічної пари [7, 8], його застосування доведено і при хемосорбції АВ неорганічних газів кислої та основної природи: ціановодню, хлорціану, хлору та аміаку [9, 10].

Мета роботи – на прикладі дослідження впливу відносної вологості ГПС на час захисної дії та сорбційні характеристики ІВХС на основі лимонної кислоти щодо аміаку, обґрунтувати можливість та процедуру застосування рівняння Уїлера-Джонаса для прогнозування ресурсу ІВХС для умов реального використання.

Рівняння Уїлера-Джонаса. Для нерухомого шару АВ рівняння Уїлера-Джонаса для часу проскоку $t_{пр}$ (проміжок часу протягом якого концентрація адсорбтива в потоку на виході з шару стане рівною $c_{пр}$ при концентрації адсорбтива перед шаром c_0) зазвичай записують [7-11]:

$$t_{пр} = \frac{M \cdot q_0}{Q \cdot c_0} - \frac{\rho \cdot q_0}{k_v \cdot c_0} \ln\left(\frac{c_0}{c_{пр}} - 1\right), \qquad (1)$$

де $t_{пр}$ – час проскоку (хв); $M = \rho \cdot S \cdot H$ – маса шару (г), $Q = U \cdot S$ – об'ємна швидкість фільтрації ГПС (м^3/хв); c_0 – концентрація адсорбтива у ГПС (мг/м^3); q_0 – сорбційна ємність одиниці маси шару, рівноважна концентрації адсорбтива c_0 (мг/г); ρ – об'ємна щільність шару АВ (г/м^3); k_v – константа швидкості адсорбції (хв$^{-1}$); $c_{пр}$ – концентрація адсорбтива у ГПС на виході з шару при проскоку (мг/м^3); H – товщина шару АВ (м); S – площа поперечного перерізу шару (м^2); U – швидкість фільтрації ГПС (м/хв).

Особливістю рівняння (1) є лінійна залежність часу проскоку $t_{пр}$ від $\ln(c_0/c_{пр} - 1)$ і симетричність кривої проскоку $c_{пр}(H, t_{пр})$, що неявно визнача-

ється рівнянням (1), щодо точки $c_{пр} = 0.5 \cdot c_0$. Отже, можливість застосування моделі Уїлера-Джонаса для опису поведінки системи адсорбтив - шар ІВХС можна оцінити за експериментальною залежністю $t_{пр}$ від $\ln(c_0/c_{пр} - 1)$. Якщо модель точно характеризує експериментальні дані, то цей графік буде прямою лінією з нахилом $\rho q_0/k_v c_0$ і перетином $M \cdot q_0/Q \cdot c_0$, і методом апроксимації можна визначити невідомі характеристики системи адсорбтив- шар ІВХС q_0 і k_v.

Модель Уїлера-Джонаса описує фронт адсорбції всередині шару [11], і крива проскоку $c_{пр}(H,\ t_{пр})$ є лише окремим випадком фронту адсорбції $c(z,\ t)$ на виході з шару $z = H$, де z – осьова координата у шарі (м). Фронт адсорбції при $z \le H$ визначається рівнянням:

$$t = \frac{\rho \cdot q_0}{c_0}\left[\frac{z}{U} - \frac{1}{k_v}\ln\left(\frac{c_0}{c} - 1\right)\right], \qquad (2)$$

де c – локальна концентрація адсорбтива в момент часу t в точці z.

Позначимо проміжок часу протягом якого концентрація адсорбтива на виході з шару стане рівною $0.5 \cdot c_0$ при концентрації адсорбтива перед шаром c_0 через $t_{0.5}$, тоді $q_0 = t_{0,5} \cdot Q \cdot c_0 / M$. За експериментальним значенням $t_{0.5}$ можна оцінити максимальну ємність (W, мг) шару адсорбенту маси M щодо адсорбтива,

$$W = q_0 \cdot M = t_{0.5} \cdot Q \cdot c_0. \qquad (3)$$

Для режиму паралельного перенесення симетричного фронту адсорбції, що переміщується з постійною швидкістю $u_ф$, по кривій проскоку можна також оцінити ширину зони масопередачі - ділянки шару адсорбенту шириною L, в якому відбувається падіння концентрації адсорбтиву в потоці від початкової ($\sim 0.95 \cdot c_0, z_{0.95}$) до близької до нульової концентрації ($\sim 0.05 \cdot c_0, z_{0.05}$):

$$L = \left|z_{0,95} - z_{0,05}\right| = u_ф\left(t_{0,95} - t_{0,05}\right).$$

Враховуючи, що $H = u_ф \cdot t_{0,5}$ і $t_{0,95} + t_{0,05} = 2 \cdot t_{0,5}$, для оцінювання ширини зони масопередачі L отримаємо рівняння:

$$L = 2 \cdot H \cdot \frac{t_{0,95} - t_{0,05}}{t_{0,95} + t_{0,05}} = 2 \cdot \frac{U}{k_v} \cdot \ln\left(\frac{0{,}95}{0{,}05}\right). \qquad (4)$$

Як видно, ширина зони масопередачі лінійно збільшується зі зростанням швидкості фільтрації U (витратою ГПС Q) та зменшується зі збільшенням значення константи швидкості адсорбції k_v.

Таким чином, у моделі Уїлера-Джонаса для прогнозування ефективності системи адсорбтив-адсорбент, поряд з q_0 і k_v використовуються лише макроскопічні параметри: маса і геометричні розміри шару адсорбенту, швидкість фільтрації та концентрація адсорбтива у ГПС. Для розрахунку часу захисної дії (ресурсу протигазового фільтра) в умовах реального використання дані щодо характеристик адсорбтива, типу адсорбенту та фізичних властивостей шару не

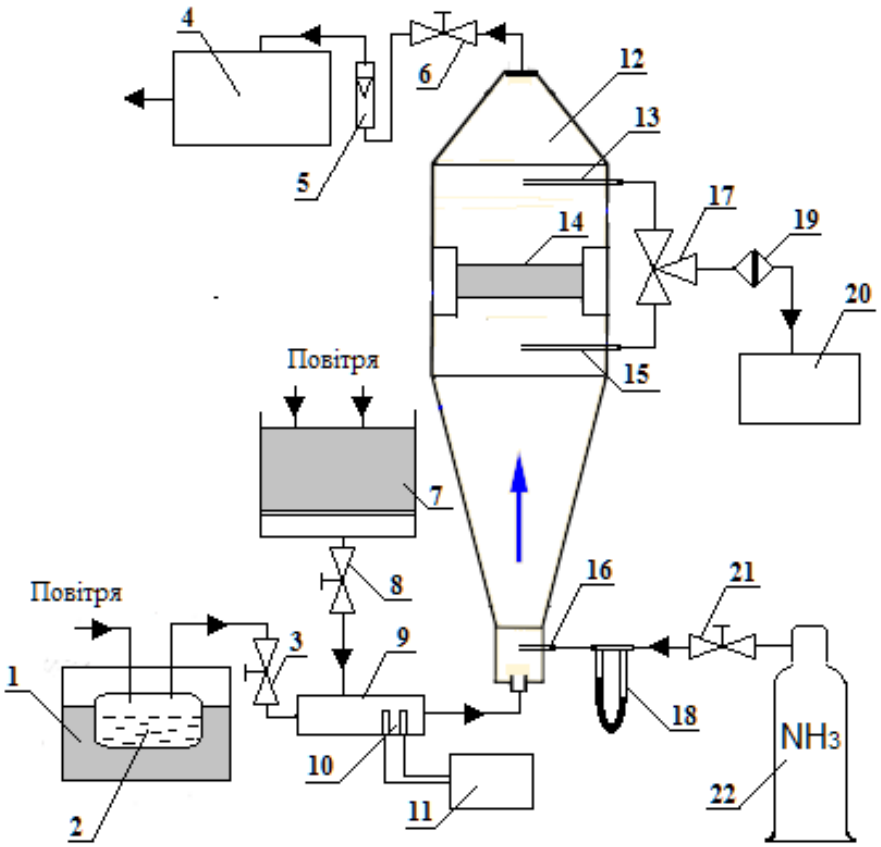


Рис. 1. Принципова схема експериментальної установки: 1 – термостат; 2 – зволожувач повітря; 3, 6, 8, 21 – регулюючі вентилі; 4 – аспіратор; 5 – ротаметр; 7 – осушувач повітря із силікагелем; 9 – змішувач сухого та вологого повітря; 10 – датчики вологості та температури; 11 – термометр-гігрометр ТА218С; 12 – випробувальна камера; 13, 15 – пробовідбірні трубки; 14 – адаптер шару ІВХС; 16 – трубка подачі NH_3 у змішувач; 17 – кран 3-ходовий; 18 – реометр; 19 – протиаерозольний фільтр; 20 – газоаналізатор Коліон-1В/NH_3; 22 – балон NH_3.

потрібні. Параметрами, що включають особливості експлуатації системи адсорбтив-адсорбент, наприклад, впливу вологості ГПС, є q_0 і k_v.

Методика експерименту. Принципову схему експериментальної установки наведено на рис.1.

ІВХС виготовляли шляхом просочення нетканого голкопробивного матеріалу з лавсанових волокон з поверхневою щільністю 400 *г/м*^{2} водним розчином лимонної кислоти (40 *мас* .%) кваліфікації “хч”. Адсорбційна здатність матеріалу-носія щодо аміаку та його гідрофільність практично дорівнює нулю. Для рівномірного розподілу хемосорбенту ($C_3H_5O(COOH)_3$) на поверхні лавсанових волокон і підвищення адгезії до складу просочувального розчину вводили модифікатори: гліцерин, хлорид натрію та етанол, як рекомендовано у [5]. Після віджиму з ІВХС виготовляли диски і висушували їх до постійної маси при 80^{o}С. Відношення мас хемосорбенту та волокнистого носія у складі ІВХС становило 1.1 ± 0.1.

В адаптер випробувальної камери герметично встановлювали два диски, при цьому товщина фільтруючого шару ІВХС становила $H = 6 \cdot 10^{-3}$ м, площа

поперечного перерізу – $S = 41.3 \cdot 10^{-4}$ м^2, об'ємна щільність шару ІВХС – $\rho = 0.257 \cdot 10^6$ г/м^3. У процесі випробувань швидкість фільтрації ГПС становила $U =$ 3.63 м/хв ($Q = 15 \cdot 10^{-3}$ м^3/хв), і є типовою для протигазових фільтрів.

Температуру та відносну вологість ГПС (RH) регулювали співвідношенням сухого та вологого повітря, що надходять у змішувач 9, і контролювали за допомогою термометра-гігрометра ТА218С з виносними датчиками. Абсолютна похибка вимірювань RH не перевищувала $\pm 5\%$. Для забезпечення відповідності вологонасиченості шару ІВХС умовам експерименту (за температурою та відносною вологістю ГПС) перед кожним вимірюванням проводили кондиціонування фільтруючого шару протягом 1 години при витраті ГПС $15 \cdot 10^{-3}$ м^3/хв (температура $18 \pm 1^{\circ}$C і RH у діапазоні $20 - 70\%$).

Визначення кривих проскоку аміаку через нерухомий шар ІВХ проводили при концентрації NH_3 в ГПС $c_0 = 700$ мг/м^3 і її сталість контролювали реометром 18. Для вимірювання c_0 і $c_{пр}$ використовували калібрований по NH_3 газоаналізатор безперервної дії "Коліон-1В/NH_3" з фотоіонізаційним детектором [12]. Відносна похибка вимірювання у діапазоні концентрацій аміаку 0 – 2000 мг/м^3 не перевищувала $\pm 15\%$. Для відбору проб ГПС з об'ємною швидкістю $0.36 \cdot 10^{-3}$ м^3/хв. використовували скляний пробовідбірник з тефлоновими сполучними трубками (PTFE 4/2). Час встановлення показань газоаналізатора на рівні 90% від значення вимірюваної концентрації не перевищував 1 хв, тому вимірювання залежності концентрації проскоку $c_{пр}$ від часу $t_{пр}$ проводили з частотою 1 хв$^{-1}$.

Результати експерименту та їх обговорення. Типові криві проскоку аміаку через шар ІВХС при різних значеннях відносної вологості ГПС представлені на рис. 2а. Ці ж експериментальні дані в координатах $\ln(c_0/c_{пр} - 1)$, $t_{пр}$ показані на рис. 2б. Як видно, експериментальні дані в координатах $\ln(c_0/c_{пр} - 1)$, $t_{пр}$ при всіх значеннях відносної вологості з достовірністю $R^2 \geq 0.95$ апроксимуються прямими лініями – $t_{пр} = A - B \cdot \ln(c_0/c - 1)$ і, отже, рівняння (1) може бути використано для опису кривих проскоку при хемосорбції аміаку ІВХС. Для умов експерименту результати розрахунку параметрів A та B лінійних апроксимацій кривих проскоку методом найменших квадратів наведено у табл. 1. Також були розраховані значення q_0, k_v, W, $u_ф$ і L (наведені в табл. 1) в залежності від відносної вологості ГПС.

Одержані результати показують, що сорбційна ємність одиниці маси шару ІВХ q_0 суттєво зростає із збільшенням відносної вологості ГПС RH.

У той же час константи швидкості хемосорбції k_v при різних RH мають близькі значення, що знаходяться у інтервалі 3500 – 3700 хв$^{-1}$ і середнє лінійне відхилення величин не перевищує 3%. Тому середнє значення константи швидкості хемосорбції $\overline{k_v} = 3600$ хв$^{-1}$ може бути використане для прогнозування часу захисної дії ІВХС щодо аміаку в умовах реального використання

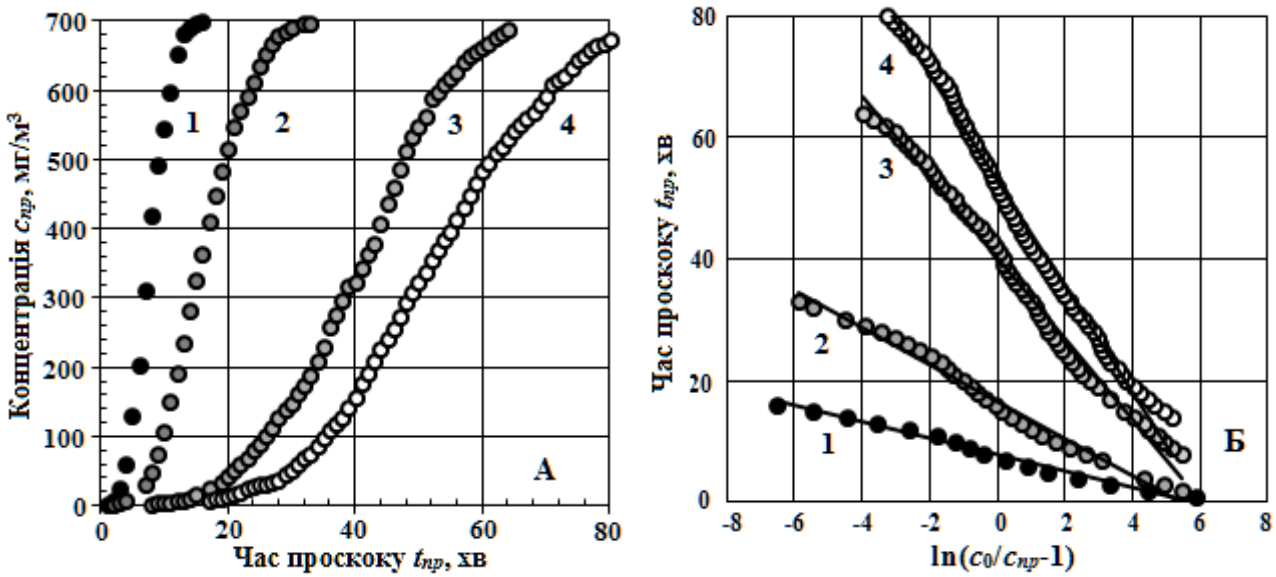


Рис. 2. Криві проскоку аміаку через шар ІВХС для різних значень відносної вологості ГПС: А – залежність $c_{пр}(t_{пр})$, Б – залежність $t_{пр}$ $[\ln(c_0/c_{пр}-1)]$.
1 - $RH=20\%$; 2 - $RH=30\%$; 3 - $RH=47\%$; 4 - $RH=62\%$.

Таблиця 1. Величини параметрів та апроксимуючих прямих та розраховані значення параметрів q_0, k_v, W, $u_ф$ і L адсорбційного процесу.

RH,%	A, хв	B, хв	q_0, мг/г	k_v, хв$^{-1}$	W, мг	$u_ф$, мм/хв	L, мм
20	7.80	1.34	13	3500	80	0.77	6.1
30	16.70	2.90	28	3500	180	0.36	6.1
40	30.26	5.21	50	3500	320	0.20	6.1
47	40.26	6.64	66	3700	420	0.15	5.8
49	37.62	6.40	62	3600	400	0.16	6.0
57	45.51	7.42	75	3700	480	0.13	5.8
57	46.98	7.65	77	3700	490	0.13	5.7
62	52.78	8.68	87	3700	550	0.11	5.8
70	57.88	9.60	95	3600	610	0.10	5.9

Залежність $q_0(RH)$ з достовірністю $R^2 \geq 0.98$ апроксимується прямою лінією (рис.3):

$$q_0(RH)=1{,}7\cdot RH-20{,}1 \ мг/г, \ (RH \text{ виражено у \%}). \qquad (5)$$

Отримані результати показують, що необхідною умовою хемосорбції аміаку є наявність попередньо адсорбованої вологи (лимонна кислота гігроскопічна) у шарі ІВХС. В результаті хемосорбції NH_3 утворюються гідрати дигідроцитрату амонію [5]:

$$HOC_3H_4(COOH)_3\cdot H_2O+NH_3+nH_2O \rightarrow HOC_3H_4(COOH)_2COONH_4\cdot(n+1)H_2O$$

Як і слід очікувати (див. рівняння (4)), ширина зони масопередачі (працююча ділянка шару ІВХС) не залежить від відносної вологості ГПС та по порядку величини складає $L \approx H$. При цьому швидкість переміщення фронту адсорб-

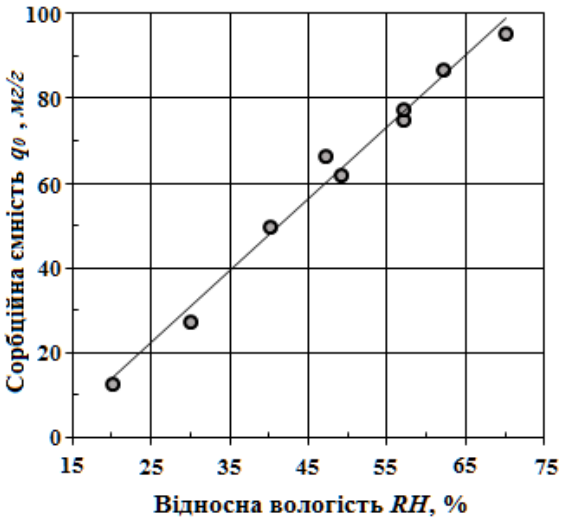


Рис. 3. Залежність сорбційної ємності ІВХС (q_0) від відносної вологості ГПС (*RH*): точки – обробка результатів експерименту за рівнянням (1); суцільна лінія - лінійна апроксимація (рівняння (5)).

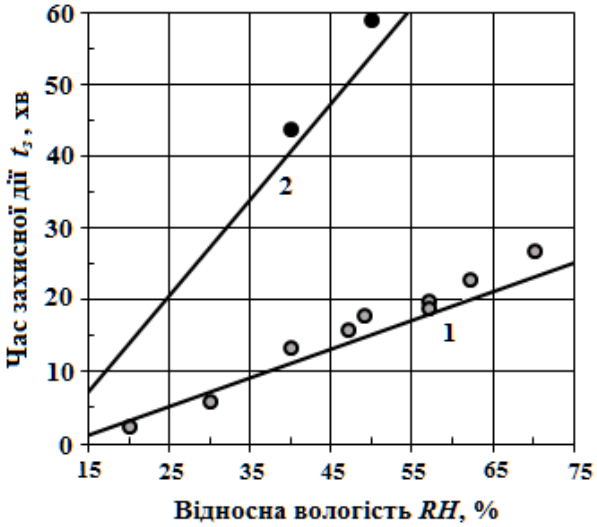


Рис. 4. Залежність часу захисної дії ІВХС ($t_з$) від відносної вологості ГПС *RH*. Експеримент: ○ – *H* = 6 мм; ● – *H* = 12 мм. Розрахунок: 1 - *H* = 6 мм; 2 - *H* = 12 мм.

ції $u_ф$ у режимі паралельного перенесення зменшується від 0.77 мм/хв до 0.1 мм/хв зі збільшенням RH у діапазоні $20-70\%$. Слід зазначити, що оцінки $u_ф$ і L має більш якісний характер, ніж кількісний, оскільки режим паралельного перенесення фронту адсорбції з постійною швидкістю є асимптотичним, якщо $H>>L$.

Ресурс протигазових фільтрів 1 класу захисту по аміаку (К1) визначають за мінімальним часом захисної дії $t_з$ (проміжок часу, протягом якого концентрація аміаку у потоку ГПС на виході з фільтра стане рівною $c_{пр}$ = 17.5 мг/м^3 при концентрації NH_3 перед фільтром c_0 = 700 мг/м^3) [13]. Для прогнозування ресурсу ІВХС скористаємось рівнянням (1), емпіричною залежністю $q_0(RH)$ (5) та середнім емпіричним значенням $\overline{k_v}$ = 3600 хв$^{-1}$. Оскільки розглядається ІВХС одного типу, всі параметри, окрім q_0 і k_v, залишаються постійними, і тільки товщина шару H варіюється. Розрахункова та експериментальна залежності $t_з(RH)$ для двох значень H показані на рис.4.

Результати вимірювань (рис. 4) показали, що $t_з$ лінійно збільшується зі зростанням відносної вологості ГПС. Подібного роду залежність $t_з(RH)$ була також отримана для ІВХС, виготовленого шляхом просочення нетканого голкопробивного сорбційно-фільтруючого полотна СФМ-ОЦ водним розчином лимонної кислоти з аналогічними модифікаторами [5]. Добре узгодження розрахованих та виміряних значень часу захисної дії ІВХС для різних RH і H вказує на адекватність запропонованого підходу щодо математичної обробки експериментально отриманих вихідних кривих проскоку. Слід зазначити, що час захисної дії ІВХС, розрахований за рівнянням (1) при $RH \geq 30$ % трохи менше експериментальних значень. Але оскільки для протигазових фільтрів нормуєть-

ся лише мінімальний час захисної дії (для фільтрів 1 класу захисту по аміаку він складає 50 хв), то прогнозування ресурсу ІВХС може бути засновано на рівнянні Уїлера-Джонаса і не потребує проведення експериментальних вимірювань часу захисної дії. Отже, розроблена для АВ процедура прогнозування ресурсу протигазових фільтрів для умов реального використання, може бути використана і для ІВХС на основі лавсанових волокон.

Що стосується практичного застосування даного типу ІВХС, то він задовольняє нормованим вимогам до протигазових фільтрів 1 класу захисту по аміаку вже при $RH \geq 45\,\%$ і товщині шару $H \geq 12$ *мм* .

Висновки. На прикладі ІВХС, одержаного шляхом просочення нетканого голкопробивного матеріалу з лавсанових волокон водним розчином лимонної кислоти (40 *мас* .%) з модифікаторами (гліцерин, хлорид натрію та етанол), запропоновано підхід до аналізу експериментальних кривих проскоку аміаку крізь нерухомий шар ІВХС шляхом побудови залежностей $t_{пр}(c_{пр})$ у координатах $\ln(c_0/c_{пр}-1)$, $t_{пр}$ та їх подальшої математичної обробки. Показано, що експериментальні дані в координатах $\ln(c_0/c_{пр}-1)$, $t_{пр}$ при всіх значеннях відносної вологості ГПС з достовірністю $R^2 \geq 0.95$ апроксимуються прямими лініями - $t_{пр} = A - B \cdot \ln\left(c_0/c - 1\right)$, і теоретична модель Уїлера-Джонаса [7-11] адекватно описує розглянуту систему адсорбтив-ІВХС. Застосування запропонованого підходу до аналізу експериментальних кривих проскоку у поєднанні з теоретичною моделлю Уїлера-Джонаса дозволило визначити модельні параметри: константу швидкості хемосорбції k_v і сорбційну ємність одиниці маси ІВХС q_0 та їх залежності від відносної вологості ГПС.

Експериментально досліджено вплив відносної вологості ГПС і товщини шару на час захисної дії ІВХС щодо аміаку та обґрунтовано можливість застосування моделі Уїлера-Джонаса для прогнозування ресурсу ІВХС для умов реального використання.

Література:

1. *Appl M.* Ammonia 1. Introduction. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – 2012. – Vol. 3. – P. 107-137. http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a02_143.pub3
2. *Bandosz T.J., PetitC.*On the reactive adsorption of ammonia on activated carbons modified by impregnation with inorganic compounds. // J. Colloid Interface Sci. – 2009. –Vol. 338, N 2. – P. 329–345.https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.06.039
3. *Petit C., Karwacki C., Peterson G., Bandosz T.J.*Interactions of ammonia with the surface of microporous carbon impregnated with transition metal chlorides. // J. Phys. Chem. – 2007. – Vol. 111, N 34. – P. 12705-12714.
4. *Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Захаренко Ю.С., Бєньковська Т.С., Книш І.М.* Моно- та біфункціональні імпрегновані волокнисті хемосорбенти респіраторного призначення. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2022. – Т. 27, № 1. – С. 5-30. https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).248297

5. *Хома Р.Є., Абрамова Н.М., Кіро С.А., Книш І.М.* Захист органів дихання від дії аміаку. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2022. – Т. 27, № 2. – С. 93-107. https://doi.org/10.18524/2304–0947.2022.2(82).264892
6. *Lodewyckx P., Wood G.O., Ryu S.K*. The Wheeler-Jonas equation: a versatile tool for the prediction of carbon bed breakthrough times. // Carbon. – 2004. –Vol. 42, N 7. – P. 1351–1355. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.016
7. *Jonas L.A., Rehrmann J.A*. Predictive equations in gas adsorption kinetics. // Carbon. – 1973. –Vol. 11, N 1. – P. 59-64. https://doi.org/10.1016/0008-6223(73)90008-0
8. *Wheeler A., Robell A.J.*Performance of fixed-bed catalytic reactors with poison in the feed. // J. Catal. –1969. –Vol. 13, N 3. – P. 299–305. https://doi.org/10.1016/0021-9517(69)90404-7
9. *Lodewyckx P.* Adsorption of chemical warfare agents. // Interface Science and Technology. Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, Vol. 7, ed. *T.J. Bandosz*, Ed. Elsevier, 2006. –P. 475-528.
10. *Lodewyckx P., Verhoeven L.* Using the modified Wheeler-Jonas equation to describe the adsorption of inorganic molecules: chlorine. // Carbon. – 2003. –Vol. 41, N 6. – P. 1215–1219. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00052-6
11. *Grévillot G., Marsteau S., Vallières C.* A Comparison of the Wheeler-Jonas Model and the Linear Driving Force at Constant-Pattern Model for the Prediction of the Service Time of Activated CarbonCartridges. // J. Occup. Env. Hygiene. – 2011. –Vol. 8, N 5. – P. 279-288.
http://dx.doi.org/10.1080/15459624.2011.567131
12. Газоанализатор“Колион-1В NH_3”, зав. №5880, паспорт ЯРКГ 2840 003-01ПС, 2018.
13. ДСТУЕN 14387: 2004 Фільтри протигазові і фільтри скомбіновані. Вимоги, випробування, маркування. Київ: Держспоживстандарт України. 2008. – 14 с.

Kiro S.A., Abramova N.N., Gridyaev V.V., Khoma R.E.

Impregnated fibrous ammonia chemisorbent based on citric acid. Prediction of protective characteristics

SUMMARY

The influence of relative humidity (RH) of the gas-air environment on the ammonia chemisorption by impregnated fibrous chemisorbent (IFCS) is studied. IFCS was obtained by impregnating nonwoven needle-punched material from polyester fibers with an aqueous solution of citric acid (40 w%) with modifiers (glycerin, sodium chloride and ethanol) to uniformly distribute the chemisorbent on the surface of the fibers and increase adhesion to the composition of the impregnating solution. It is shown that for all values of relative humidity the curves of ammonia breakthrough through a fixed layer of IFCS $c_{np}(t_{np})$ *in the coordinates* $\ln(c_0/c_{np}-1)$, t_{np} *are reliably* $R^2 \geq 0{,}95$ *approximated by straight lines and the Wheeler-Jonas theoretical model can be used for the quantitative description of the ammonia-IFCS*

system. By comparing the experimental and theoretical curves $c_{np}(t_{np})$ *in the coordinates,* $\ln(c_0/c_{np}-1)$, t_{np} *the unknown model parameters were determined: the chemisorption rate constant and the sorption capacity of the IFCS unit mass and their dependence on the relative humidity of the gas-air environment (GAE). It has been established that the IFCS sorption capacity increases linearly with increasing* RH*, and the chemisorption rate constant of the ammonia-IFCS system does not depend on the GAE relative humidity and is equal to* $3600\ хв^{-1}$*. The influence of the GAE relative humidity and the thickness of the IFCS layer on the ammonia breakthrough time is experimentally investigated and the adequacy of using the Wheeler-Jonas model for predicting the service life of IFCS for real use conditions is substantiated.*

Key words: *impregnated fibrous chemisorbent, gas filters, ammonia, dynamic sorption, mathematical model of adsorption, breakthrough curves, chemisorption rate constant, sorption capacity, breakthrough time.*

Фізика аеродисперсних систем. – 2023. – № 61. – С.212-226

УДК 536.423

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

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
E-mail: teplophys@onu.edu.ua

Випаровування крапель горючих рідин в електричному розряді

Розглядається випаровування краплі рідин при дії високочастотного електричного розряду. Краплі підвішувалися на термопару і знаходилася в повітрі кімнатної температури. Аналіз проводився в припущенні, що дія розряду є тепловою. Показано, крапля чистого рідкого палива (етанол і дизельне паливо) випаровується згідно закону d^2. При цьому швидкість випаровування в залежності від відстані до електроду приймає максимальне значення. Аналіз швидкості зменшення маси краплі дозволило оцінити теплову потужність розряду, яка також при віддалені електроду від краплі проходить через максимум.

При випаровуванні крапель емульсії (з вмістом води до 50%) після стадії прогрівання спостерігаються пульсації геометричного розміру. Розмір краплі з певною частотою періодично змінюється поблизу деякого середнього значення, яке з часом «випаровування» зменшується.

Побудована фізико-математична модель розігріву краплі при тепловій дії розряду. Пульсації пояснюються випаровуванням глобул води всередині краплі емульсії, подальшим збільшенням розмірів парових бульбашок до виникнення «мікровибуху» краплі. Втрата матеріалу емульсії при дії електричного розряду відбувається в основному за рахунок викидів під час мікровибухів. Тобто електричний розряд приводить до диспергування крапель емульсій з великим вмістом води на відміну від крапель індивідуальних горючих рідин.

Зменшення вмісту води та потужності електричного розряду призводить до збільшення періоду пульсацій.

***Ключові слова**: електричний розряд, крапля, випаровування, мікровибух, водопалива-на емульсія.*

Останнім часом ведеться пошук альтернативних палив для економії або заміни традиційних горючих. Основними вимогами до альтернативних палив є наявність достатніх ресурсів та невисока вартість; економія традиційних горючих (мазутів, вугілля, газу), технологічна та енергетична сумісність з транспортними та силовими установками, а також прийнятні економічні та екологічні показники процесів виробництва та застосування палив.

Одним із таких альтернативних палив є емульсії та суспензії на основі води з контрольованим вмістом нафтопродуктів, горючих і легкозаймистих рідин, в тому числі і відпрацьованих палив[1, 2].

Перевагами використання водопаливних емульсій є:

1) зниження викидів окислів азоту та CO за рахунок зниження температури горіння;
2) збільшення тепловіддачі в котіл (теплопровідність водяного пару більша за повітря);
3) можливість використання “брудної” води (вода + органіка, залишки палива);

DOI: 10.18524/0367-1631.2023.61.292235

4) при збільшенні вмісту води емульсія стає пожежнобезпечною для зберігання та транспортування.

Таким чином, спалювання водопаливних емульсій вирішує одночасно три проблеми – утилізація відходів, отримання дешевого та повноцінного пального та забезпечення екологічних нормативів. Складністю використання водопаливних емульсій є той факт, що вода та легкі палива (дизельне паливо, гас, бензин) не змішуються між собою і при змішуванні відбувається їхнє швидке розшарування.

Останнім часом активна увага приділяється експериментальним дослідженням займання і горіння бінарних та багатокомпонентним сумішам, емульсіям та суспензіям. В якості компонентів таким систем були дизельне паливо, різні олії, вуглеводні, спирти та вода [3-12]. Автори цих робіт звертають увагу на появу мікровибуху, що виникає при нагріванні краплі такої суміші. Сильний мікровибух і флуктуація діаметра краплі спостерігалися, коли термічні властивості багатокомпонентного досить відрізняються [5]. Причина полягає в тому, що бульбашки безперервно зароджуються, ростуть і розриваються завдяки нагріванню компонентів з нижчою температурою кипіння та високою летючістю в багатокомпонентних краплинах.

В роботі [11] наведено експериментальне дослідження умов та основних характеристик високотемпературного (понад 700 К) випаровування крапель олія-вода. Нагрівання крапель здійснюється за двома типовими схемами: на масивній підкладці (умови нагріву аналогічні тим, що досягаються в нагрівальній камері) і в потоці нагрітого повітря. Проілюстровано час і швидкість випаровування як функції температури нагрівання та умов для підведення теплової енергії до краплі емульсії.

Автори вказують умови інтенсивного блискавичного кипіння краплі емульсії та її вибухового розпаду (фрагментації) з утворенням хмари дрібних крапель. Високі радіаційні теплові потоки необхідні в прикордонному шарі краплі для інтенсивного кипіння і вибухового розпаду крапель з подальшим утворенням дрібнодисперсного аерозолю. Описано принципові відмінності між миттєвим кипінням і вибуховим розпадом краплі емульсії при нагріванні на підкладці і в потоці нагрітого повітря. Деталізовано основні перспективи розвитку технології високотемпературного очищення води з урахуванням дослідженого в роботі швидкого розпаду краплі емульсії.

В [9] в емульсію додавали невелику кількість ПАР (до 10%). Показано, що у випадку емульсії з вмістом ПАР 2.5% дисперсна сполука піддається процесу коалесценції. Таким чином, кількість крапель води зменшується, поступово збільшуючи масу. Через різницю в густині диспергувані краплі води збираються в нижній частині зразка. В цих умовах відбувається мікровибух із бурхливим випаровуванням води, яке починається на південному полюсі зразка.

Цікаву поведінку має емульсія з поверхнево-активною речовиною 5%. У цьому випадку, флуктуації, спричинені вибуханням, випереджають або навіть гасять мікровибух, фрагментуючи явище розпилення.

Таким чином, вода в водо-мазутній емульсії – це вже не баласт, а своєрідний каталізатор, що покращує та прискорює процес спалювання палива.

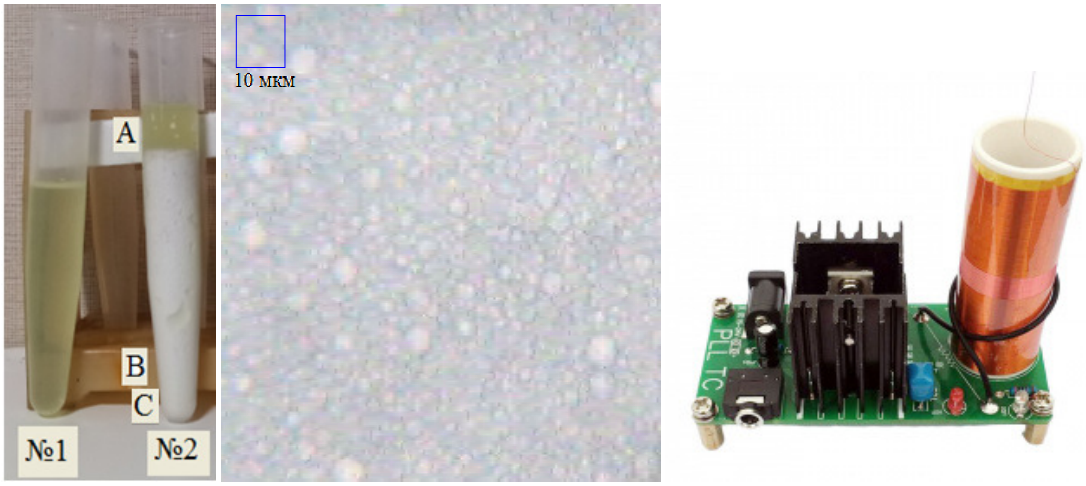


Рис. 1 а) Зовнішній вигляд приготовлених емульсій: №1 – дизельне паливо, № 2 – емульсія ДП/вода 50/50 об.% через 10 хв в УЗ диспергаторі: А (ДП), В (емульсія), С (вода)
b) Структура емульсії під мікроскопом, створеного УЗ диспергатором;
c) міні генератор Тесла.

Адже при поступовому підвищенні температури (вже при 170°С) можливе дроблення крапель емульсії з подальшим переходом у пароподібний стан (мікровибух крапель води) [1, 2]. Крім того дроблення крапель рідкого пального можливе внаслідок дії на факел емульсії високочастотного електричного розряду [13]. Зменшення розмірів крапель призводить до підвищення швидкості їх вигорання, а, як наслідок, і повноти згорання палива.

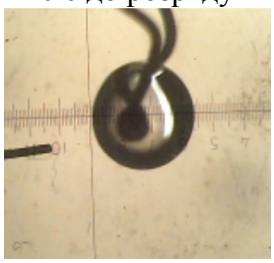
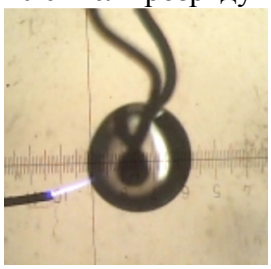
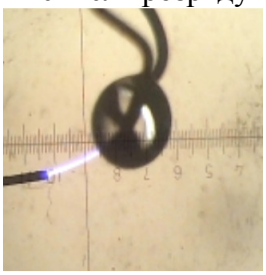
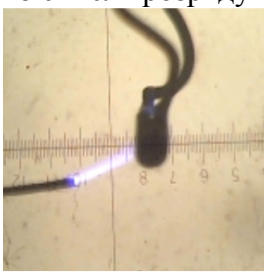
Метою роботи є вивчення особливостей випаровування та горіння крапель водопаливних емульсій важких вуглеводнів з великим вмістом води під дією високочастотного електричного розряду.

Створення та властивості емульсій. В якості емульсії ми використовували суміш дизельного палива і води. Для створення емульсій були використовувався ультразвуковий диспергатор УЗДН-1. Частота і потужність коливань випромінювача задавалася 22 кГц. При використанні УЗ диспергатора в емульсію не переходить деяка кількість дизельного палива (рис. 1а). Чим більша кількість дизельного палива в початковій суміші, тим більша кількість не переробленого палива. На даному генераторі протягом 3 ÷ 5 хв. отримувати біля 50 мл високодисперсної водопаливної емульсії (ВПЕ) (0.1 ÷ 5 мкм).

Після цього брався зразок отриманої емульсії, і поміщався під оптичний мікроскоп. На зображенні (рис. 1b) ми отримали крапельки води, розчинені в дизельному середовищі.

Випаровування горючих рідин. Дія розряду. На першому етапі досліджувався вплив розряду на випаровування індивідуальних рідин. На тонку ХА термопару зі спаєм 0.5 мкм вішалася крапля етанолу або дизельного палива(ДП). Змочування відбувалося таким чином, що спай знаходився всередині краплі. Біля краплі на деякій відстані від неї містився мідний електрод діаметром 150 мкм від міні генератора Тесла (рис. 1с). В певний момент часу включа-

Табл. 1. Кадри з випаровування краплі етанолу при дії розряду. Відстань від електроду до спаю термопари (до початкової поверхні краплі) 1.0 мм (0.65 мм)

0 с до розряду	0 с після розряду	4 с після розряду	8 с після розряду
			

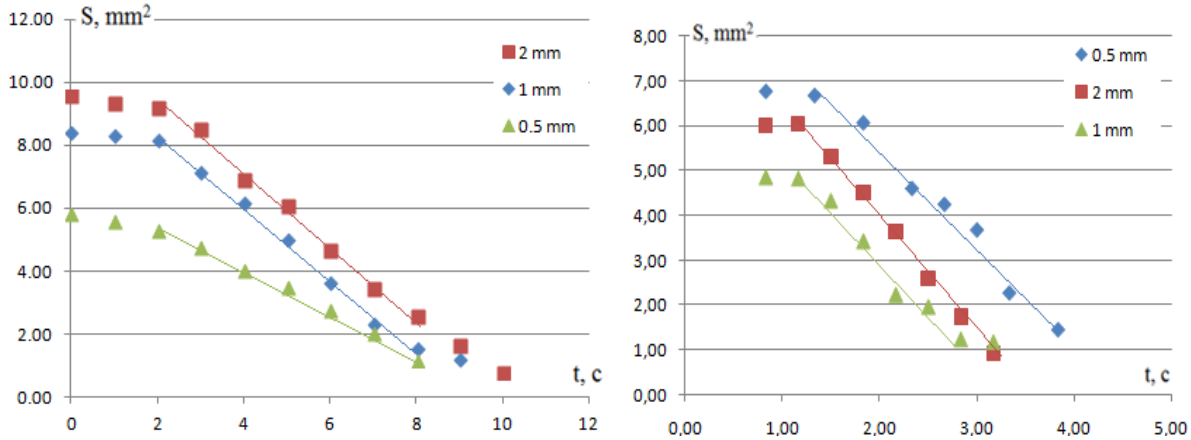


Рис. 2. зміна площі поверхні краплі а) етанолу і б) ДП при різних відстанях до електроду

Табл. 2. Видимі константи випаровування і теплової потужності розряду.

Відстань від електроду до спаю термопари	0.5 мм	1.0 мм	2.1 мм
Етанол ($K_{гор}$ = 0.8 мм^2/с в повітрі)			
K_{evap}, мм^2/с (*видима*)	0.21	0.36	0.34
Оціночне значення потужності розряду P, Вт	0.12	0.25	0.28
Дизельне пальне ($K_{гор}$ = 1.1 мм^2/с в повітрі)			
K_{evap}, мм^2/с (*видима*)	0.70	1.05	0.81
Оціночне значення потужності розряду P, Вт	0.13	0.24	0.15

лося живлення котушки і краплю починав бити розряд. В табл. 1 показані вибрані кадри з відеозйомки вебкамери через окуляр мікроскопа для деякого початкового положення електрода і краплі.

Початкова форма краплі близька до сферичної. По мірі випаровування при дії розряду зменшення горизонтального розміру більш суттєве. Тому вимірювалися два розміри проекції: горизонтальний $d_x = d_z$ і вертикальний d_y. Якщо прийняти, що крапля є еліпсоїдом, то площу бічної поверхні можна визначити як $S_{пов} = \frac{\pi}{2}\left(d_y + d_x\right)d_x$. Об'єм краплі (еліпсоїда) $V = \frac{\pi}{6}d_y d_x^2$.

На рис. 2 представлені залежності площі поверхні краплі в часі. Ці залежності лінійні, що підтверджує законd^2:

$$d^2 = d_0^2 - K_{evap} t \,.$$

Видима константа «випаровування» розраховувалася на лінійній ділянці згідно формули:

$$K_{evap} = \frac{1}{\pi} \frac{dS_{пов}}{dt}\bigg|_{лин} .$$

В табл. 2. представлені розрахунки отриманих констант «випаровування». Цікаво, що значення констант горіння крапель в повітрі: K_{bur} = 0.8 мм^2/с [14] для етанолу і K_{bur} = 1.1 мм^2/с для ДП. Тобто електричний розряд може замінити нагрів від області горіння.

Якщо припустити, що за цей порівняно невеликий час випаровування все тепло від розряду передається краплі (оцінки показали, що тепловіддача дає менше 10% відносно потужності P), маємо наступне рівняння

$$L\rho \frac{dV}{dt} = P \,.$$

Виходячи з нього обсяг краплі повинен зменшуватися лінійно з часом. Отримані таким чином значення потужності розряду P представлені в табл. 2. Дані для розрахунку наступні. ***Етанол***: теплота пароутворення L = 836 кДж/кг, густина ρ = 789 кг/м^3. ***ДП***: L = 240 кДж/кг, ρ = 830 кг/м^3.

Чим ближче крапля до розряду, то його потужність падає. Це можна пояснити наступним чином. Розряд представляє собою циліндр деякої довжини (в спокійному стані близько 1.5-2 мм). При віддаленні краплі від розряду спостерігається погіршення теплопередачі від розряду до краплі.

При наближенні краплі до розряду на відстані менші, ніж довжина електричного розряду в спокійному стані, реальна довжина розряду зменшується. Отже при протікання струму в такому плазмовому каналі виділяється менше тепла і, відповідно, менше передається тепла на краплю.

Аналогічні залежності були отримані і для крапель емульсії при дії електричного розряду. Відео зйомка краплі емульсії (50%ДП/50% води) проводилася з частотою 400 кадрів/сек за допомогою фотоапарату Nikon 1 (рис.3). На рис. 4 представлено результати обробки одного з таких відео для емульсії 50%ДП/50%вода і отримання залежності діаметру краплі від часу. В даному випадку було оброблено одразу 1500 кадрів.

Майже всю першу секунду розміри краплі не змінюються. Це означає, що крапля знаходиться в стані інертного нагрівання. Потім починаються пульсації (рис. 3, 4). З рис.4b можна побачити, що середній період пульсації складає 0,05 сек.

З огляду на отримані дані чітко видно наявність двох стадій: 1) **стадія інертного прогріву та 2) пульсаційний режим**: а) утворення і зростання парових оболонок навколо глобул; б) Досягнення стану максимального наповнення для парових оболонок;в) скид парових оболонок і глобул, що не випарувалися, в навколишній простір (рис. 3, червоне коло).

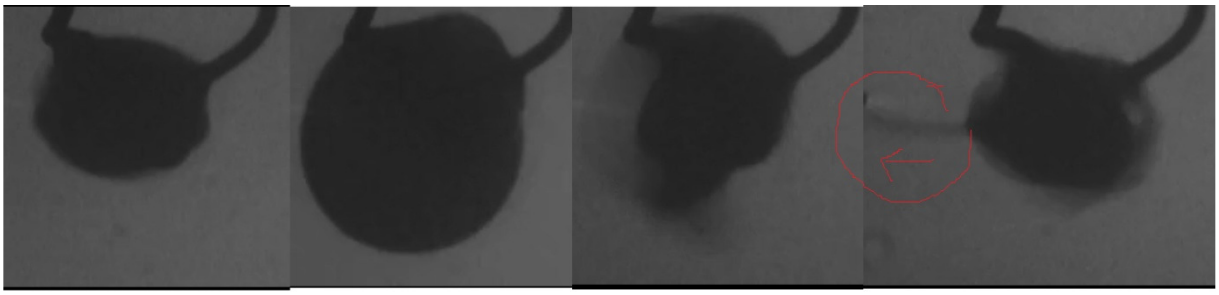


Рис. 3 Кадри з відео випаровування краплі емульсії при дії розряду, що показують пульсацію і викид матеріалу краплі при руйнуванні парового пухиря.

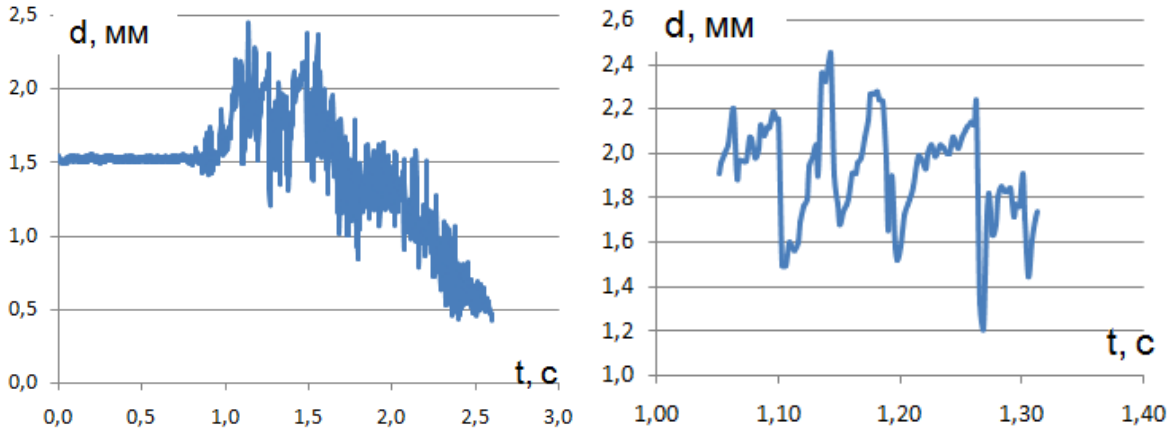


Рис. 4. Залежність зовнішнього діаметру краплі емульсії (50%ДП/50% води) при дії електричного розряду в повітрі кімнатної температури.

Модель передвибухової динаміки розігріву краплі ВПЕ.У звичайному стані ВПЕ є двофазною дисперсною системою: вода-паливо. Однак, при досить інтенсивному розігріванні, коли тепла, що надходить з навколишнього середовища, достатньо для закипання води, з'являється третій компонент - пара води. При цьому внаслідок лапласівського тиску більші включення води мають меншу температуру кипіння, ніж дрібні глобули. Тому спочатку закипають саме вони (рис. 5). Зростання з часом оболонки пари збільшують обсяг краплі ВТЕ. Дисперсійне середовище, в даному випадку - паливо, через високу температуру кипіння практично не змінює свого об’єму. Тому зростання парових оболонок призводить до структурної розбудови краплі. В результаті об'ємна частка пари безперервно збільшується, а частка палива падає. Зрозуміло, що такий процес може тривати лише до певної межі. Неминуче настане такий момент, коли буде досягнуто стан максимального наповнення паровими оболонками об'єму краплі. Подальше збільшення обсягу краплі без порушення її суцільності стає неможливим і крапля руйнується. Сам момент руйнування супроводжується швидким викидом у довкілля парів води, частини палива та деякої частки глобул води, що не встигли випаруватися. При не дуже високих темпах нагрівання матеріал, що залишився, краплі під дією сил поверхневого натягу відновлює сферичну форму і процес повторюється. Процес такого пульсаційного випаровування краплі ВПЕ йде або до повного руйнування краплі, або до того моменту, поки паливо не розігріється до температури займання, що призводить до горін-

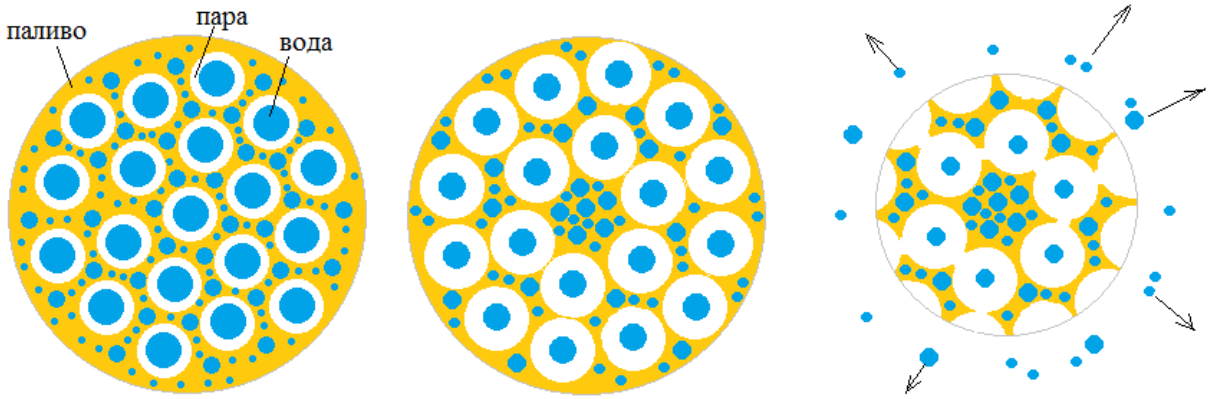


Рис. 5. Водо-паливна емульсія на другому етапі

ня. Таким чином, спостерігаються коливання поверхні краплі, що мають явно виражений релаксаційний характер.

Картина випаровування і горіння водо-паливної емульсії видається складною та заплутаною. Це обумовлено впливом різних чинників: вмістом води у складі емульсії, дисперсністю глобул, розміром самих крапель. Для з'ясування ролі цих факторів пропонується найпростіша модель розігріву краплі водопаливної емульсії (ВПЕ).

В роботах Кондратьєва і Опятюка [15, 16] крапля водо-масляної емульсії поміщувалася в нагріту піч. Динаміку розігріву краплі ВПЕ розбивалася на три етапи. Недоліками цієї задачі є:

1) не описується яким чином враховуються пульсації зовнішнього розміру краплі емульсії протягом другого етапу; автори визначали час настання першого мікровибуху.
2) не вказується наскільки зменшується розмір глобули води за один період пульсації. Якщо автори вважають, що різні пульсації в часі відповідають утворенню парової оболонки біля крапель різного розміру (спочатку на великих глобулах), то мірі зменшення розміру великих глобул збільшується кількість середніх за розміром глобул. Тоді період пульсацій повинен збільшуватися.

В основі нижче приведеної моделі лежать тепло-дифузійні уявлення про процеси випаровування та кипіння компонентів емульсії.

Для спрощення моделі вважатимемо:

- Крапля представляє собою трьохкомпонентну систему (паливо – пара - вода), яка складається з рідкого палива (дизельного палива) як дисперсійного середовища і частинок води, які оточені паровою оболонкою.
- Частинки води в краплі емульсії підкоряється монодисперсному закону розподілу;
- Випаровування дизельного палива не відбувається з огляду на те, що температура «кипіння» дизельного палива (170-380 °С) суттєво більше за температуру кипіння глобул води;
- Рівняння стану пари води підкоряється законам ідеального газу, так як вона знаходиться далеко від критичних умов.

- Числа подібності Нуссельта *Nu* та Шервуда *Sh* приймаються рівними двом із-за сферичності форми краплі і невеликих швидкостей руху глобул всередині краплі ВПЕ.

В дані моделі буде приймати наступні індекси: *f* (*fuel*) – дизельне паливо, *w* (*water*) – вода, *v*(*vapor*) – пара, *d*(*drop*) – крапля, g(*gas*) – газ (повітря), *t (thermocouple)* – термопара.

На першому етапі відбувається розігрів краплі від початкової температури до температури кипіння води. Пари на поверхні розділу паливо-вода не утворюється, адже тиск насиченої пари менше за атмосферний тиск $p_v^{нас} < P_0$. Тому немає необхідності розраховувати температуру пари.

Крапля емульсії висить на термопарі з діаметром спаю d_t. Нехай об'ємна частка води в емульсії є C_w. Після створення емульсії початковий розмір крапель позначимо за d_{w0}. Діаметр краплі емульсії d_{d0}. Тоді кількість глобул води в краплі емульсії є

$$N_w = \frac{C_w\left(\pi/6\cdot d_{d0}^3 - \pi/6\cdot d_t^3\right)}{\pi/6\cdot d_{w0}^3} = C_w\frac{d_{d0}^3 - d_t^3}{d_{w0}^3}. \qquad (1)$$

На цьому етапі тепло від електричного розряду йде на нагрівання краплі. Приймаємо, що від розряду нагрівається паливо, а далі паливо нагріває краплі води (рис. 6). Тому процес описується наступними рівняннями:

1) *рівняння розігріву палива*:

$$c_f m_f \frac{dT_f}{dt} = P + \frac{\lambda_g}{d_d}Nu_g(T_g - T_f)S_d - N_w\frac{\lambda_w}{d_w}Nu(T_f - T_w)S_w - \dot{Q}_t. \qquad (2)$$

$$\dot{Q}_t = 2\pi r_t\lambda_t\sqrt{\frac{\lambda_g}{\lambda_t}Nu_g}\left(T_d - T_g\right).$$

Тут ***перший*** доданок правої частини є теплова потужність розряду, ***другий*** – теплова потужність втрат в навколишнє газове середовище при температурі T_g, ***третій*** – теплова потужність, що йде на нагрівання крапель води, ***четвертий*** – тепловтрати через спаї термопари.

2) *рівняння зменшення зовнішнього розміру краплі* [17]:

$$\frac{d\left(d_d\right)}{dt} = -4\frac{D_f}{d_d}\frac{Sh_g}{2}\frac{\rho_g}{\rho_f}\ln\left(1 + \frac{Y_{fs}}{1 - Y_{fs}}\right). \qquad (3)$$

Тут приймається, що зовнішня поверхня краплі покрита паливом, яке і випаровується з поверхні в навколишнє середовище.

Залежність масової частки насичених парів рідини в повітрі від температури поверхні краплі $Y_{fs}(T_s)$ отримують, використавши залежність тиску насичених парів від температури (закон Клаузіуса-Клапейрона), закон Дальтона та рівняння стану (закон Менделеєва-Клапейрона):

$$p_{fs} = P_0\exp\left(\frac{L_{fm}\mu_f}{RT_{fboil}} - \frac{L_{fm}\mu_f}{RT}\right), P_0 = p_{fs} + p_{gs},\ Y_{fs} = \frac{\mu_f}{\mu_f\frac{p_{fs}}{P_0} + \mu_g\left(1 - \frac{p_{fs}}{P_0}\right)}\frac{p_{fs}}{P_0}.$$

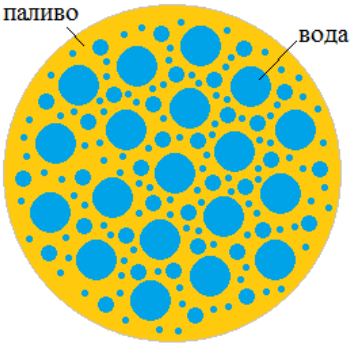


Рис. 6. Водо-паливна емульсія на першому етапі

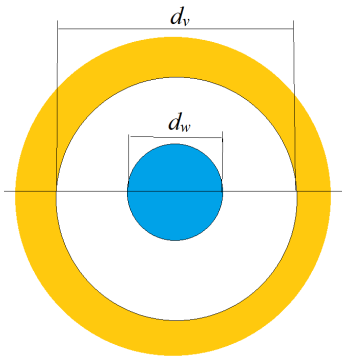


Рис. 7. Глобула води з паровим прошарком

де μ_f, μ_g – молярна маса парів та повітря, кг/моль, L_{fm} – середня питома теплота пароутворення палива в Дж/кг, T_{fboil} – температура кипіння палива в К, P_0 – повний тиск суміші.

3) *рівняння розігріву крапель води*:

$$c_w \rho_w \frac{\pi}{6} d_w^3 \frac{dT_w}{dt} = \frac{\lambda_w}{d_w} Nu \cdot (T_f - T_w) \cdot \pi d_w^2, \tag{4}$$

4) *рівняння зміни маси палива при його випаровуванні на етапі нагрівання*:

$$\dot{m}_f = -\frac{dm_f}{dt} = 2 d_d D_f \rho_g \frac{Sh_g}{2} \ln\left(1 + \frac{Y_{fs}}{1 - Y_{fs}}\right). \tag{5}$$

Дане рівняння схоже на (3), але потрібне для визначення концентрації води в емульсії перед другим етапом.

На другому етапі поблизу кожної водяної глобули з'являється прошарок пару. Для того, щоб він був стабільним і мав змогу розширюватися повинно виконання умови: тиск насиченої пари повинен бути більшим, або рівним атмосферному тиску. Також треба враховувати вплив кривизни поверхні. Тому умова стабільності парового шару є

$$p_w^{нас} \geq P_0 + \frac{2\sigma_w}{r_w} - \frac{2\sigma_f}{r_v}. \tag{6}$$

Тут другий доданок правої частини є лапласовим тиском над поверхнею розділу пар-вода, а третій – лапласовим тиском над поверхнею паливо-пар.

Саме за рахунок лапласового тиску рівність буде виконуватися не при температурі кипіння води T_{wboil} (це величина над плоскою поверхнею), а при дещо більшій.

Тому в даній моделі на другому етапі після досягнення краплі температури кипіння T_{wboil} до моменту виконання умови (6) модель має вигляд системи (2) – (5).

При досягненні необхідної температури для умови (6) на поверхні глобули води з'являється шар пари.

Діаметр парового шару визначаємо з закону збереження маси (рис.7):

$$d_v = \sqrt[3]{\frac{\rho_w}{\rho_v}\left(d_{w0}^3 - d_w^3\right) + d_w^3}\,.$$

Діаметр краплі емульсії при цьому повинен збільшуватися. Видимий об'єм краплі включає об'єм палива, пару, води та спаю термопари:

$$V_d = V_f + V_v + V_w + V_t \text{ або } V_d = \frac{m_f}{\rho_f} + N_w \cdot \frac{\pi}{6} d_v^3 + V_t\,.$$

Діаметр краплі емульсії $d_d = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} V_d}$.

Система рівнянь наступна:

1) ***рівняння розігріву палива***:

$$c_f m_f \frac{dT_f}{dt} = P + \frac{\lambda_g}{d_d} Nu_g (T_g - T_f) S_d - N_w \frac{\lambda_v}{d_v} Nu (T_f - T_w) S_v - \dot{Q}_t\,. \qquad (7)$$

$$\dot{Q}_t = \pi r_t \lambda_t \sqrt{\frac{\lambda_g}{\lambda_t} Nu_g}\left(T_d - T_g\right).$$

Передача тепла краплям води відбувається через прошарок пару, теплопровідність якого значно менша за теплопровідність води та рідкого палива.

2) ***рівняння розігріву крапель води*:**

$$c_w \rho_w \frac{\pi}{6} d_w^3 \frac{dT_w}{dt} = 0\,, \qquad (8)$$

Все тепло, що надійшло йде на випаровування води. Тому використовуючи аналог формули для випаровування $Q = mL$, отримаємо

3) ***рівняння зміни розміру краплі води***:

$$\frac{d\left(d_d\right)}{dt} = -2\frac{\pi d_w^2 \frac{\lambda_v}{d_w} Nu\left(T_f - T_w\right)}{L_{mw} \rho_w \pi d_w^2} = -2\frac{\frac{\lambda_v}{d_w} Nu\left(T_f - T_w\right)}{L_{mw} \rho_w}\,. \qquad (9)$$

4) ***рівняння зміни маси палива*** при його випаровуванні на етапі нагрівання:

$$\dot{m}_f = -\frac{dm_f}{dt} = 2 d_d D_f \rho_g \frac{Sh_g}{2} \ln\left(1 + \frac{Y_{fs}}{1 - Y_{fs}}\right). \qquad (10)$$

Рівняння для нагрівання пари ми не використовуємо. Закон Ньютона-Ріхмана, що застосовується в рівняннях (7) та (9) описують теплопередачу всередині парового шару, який знаходиться всередині між двом рідкими поверхнями з температурами T_f та T_w.

Дана система доповнюється температурними залежностями теплофізичних характеристик компонентів системи, які апроксимувалися в температурному інтервалі 20-130 °С.

Прийняті дані для розрахунку. ***Дизельне паливо (***усереднено***)*:** густина ρ_f= 830 кг/м^3, молярна маса μ_f= 160 г/моль, температура кипіння: T_{fboil} = 553 К, питома теплота пароутворення L_{fm} = 240 кДж/кг, питома теплоємність c_f = 2300 Дж/(кг·К), коефіцієнт дифузії парів $D_f = 10 \cdot 10^{-6}\,(T/273)^{1.75}$ м^2/с. ***Вода***: ρ_w = 1004–

$0.207\cdot(T–273)–0.002\cdot(T–273)^2$ кг/м^3,μ_w = 18 г/моль, T_{wboil} = 373 К, L_{fm} = 226 кДж/кг, λ_w = 0.6 Вт/(м·К), $\sigma_w = 76.8 – 0.181\cdot(T – 273)$ мН/м, c_w = 4200 Дж/(кг·К). ***Водяна пара*:** $\rho_v = 0.59\cdot(T/373)^{12.3}$ кг/м^3, μ_v = 18 г/моль, $D_v = 20\cdot10^{-6}\ (T/273)^{1.75}$ м^2/с, $\lambda_v = 39.1\cdot T/373 – 15.2$ мВт/(м·К), $c_v = 1495\cdot T/373 + 638$ Дж/(кг·К). ***Повітря***: $\rho_g = 1.29\cdot273/T_g$, кг/м^3, $\lambda_g = 0.024\cdot(T_g/273)^{0.75}$, Вт/(м·К).

Для розрахунку характеристик **пульсацій** необхідно ввести характеристику густину упакування глобул води в краплі емульсії:

$$C_x = \frac{V_v}{V_v + V_f} = 1 - \frac{V_f}{V_d - V_t}.$$

Це є відношення сумарного об’єму крапель з паровими прошарками до об’єму емульсії. На початковому етапі величина упаковки дорівнює об’ємній концентрації води в емульсії. Вода і дизельне паливо не розчиняються одна в одній, тому при появі парових прошарків розширення краплі відбувається до досягнення деякого критичного значення упаковки (рис. 5). При цьому парові кульки з краплями води всередині не почнуть торкатися одна одну, а також зовнішньої поверхні краплі емульсії (5с). Повинно відбутися розрив зовнішньої «плівки» рідини і вихід пару. При цьому можливе викид деякої частини маси краплі емульсії.

Це критичне значення було взяте за C_0 = 0.70, що відповідає щільній упаковці твердих кульок в 3-х вимірному просторі. Тому в при чисельних розрахунках при досягненні значення $C_x \to C_0$ (одна пульсація) приймалося, що відбувається викид деякої частини матеріалу емульсії (наприклад, 2%), миттєве з’єднання іншої частини емульсії в нову краплю і повторення процесу розширення.

На рис. 8 представлені результати розрахунку системи рівнянь (2)- (5) та (7) - (10). Час розігріву краплі емульсії до температури кипіння води приблизно становить 1 с, що відповідає часу до початку пульсацій. За цей час діаметр краплі і маса палива практично не змінюється. Температура палива і води практично однакові.

Пульсації починаються при температурі водяних глобул (наприклад, діаметр в 10 мкм) при 106 ºС. Період однієї пульсації вийшов приблизно 10 мс, що відповідає частоті пульсацій в 100 Гц. Хоча розрахунок якісно описує процес, можна побачити, що середній розмір глобули води зменшується доволі слабо. Тому можна говорити про те, що втрата матеріалу емульсії відбувається в основному за рахунок викидів під час мікровибухів.

Тобто електричний розряд приводить до диспергування крапель емульсій з великим вмістом води на відміну від крапель індивідуальних горючих рідин. На відміну від тверджень Опятюка [15, 16] (при потраплянні краплі емульсії в нагріту піч відбувається поступове повне випаровування найбільших глобул води і все менших, у зв’язку з чим помічені полочки на часовій залежності температури краплі) в роботі дійшли висновку, що глобули води можуть не встигати повністю випаровуватися до моменту досягнення критичного значення густини пакування. В табл. 3 та 4. показані деякі параметри, що отримані при чисельному варіюванні вмісту води в емульсії та потужності електричного розряду.

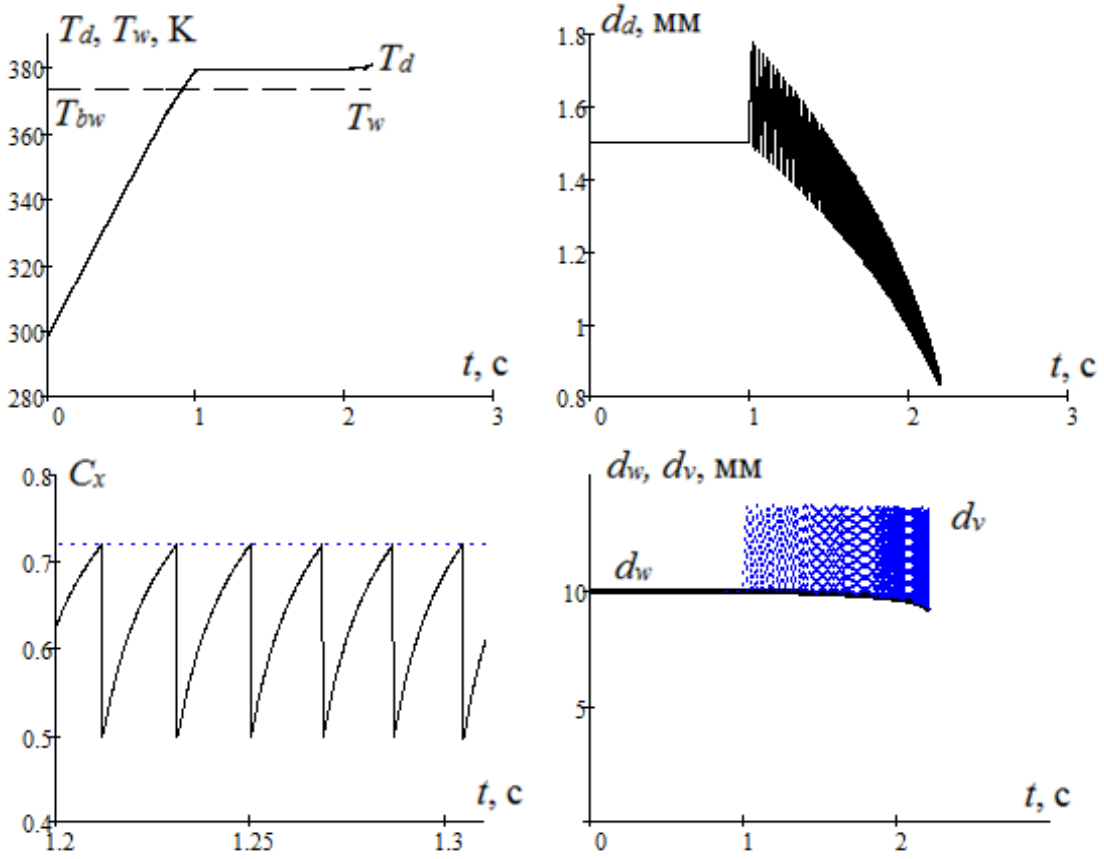


Рис. 8. Часові залежності а) т температури дизельного палива і води; б) діаметра краплі, в) густина упакування парових кульок в емульсії; г) діаметру краплі води і парової бульбашки. Потужність розряду P = 0.4 Вт, температура повітря 20ºС. Початкова частка води в емульсії 50%.

Табл. 3. Вплив об'ємного вмісту води C_w емульсії ДП/вода на час повного випаровування t_{evap}, період T_{puls} і частоту ν_{puls} пульсацій та краплі глобули води d_{wk} в кінці випаровування. Потужність розряду 0.4 Вт

C_w, %	t_{evap}, с	T_{puls}, мс	ν_{puls}, Гц	d_{wk},мкм
0.5	2.2	19	52	9.04
0.4	2.9	31	32	7.5
0.3	3.9	48	21	5.4
0.2	5.5	71	14	1.2
0.1	7	113	9	0

Табл. 4. Вплив теплової потужності електричного розряду на час повного випаровуванняt_{evap}емульсії 50%ДП/50%вода, період T_{puls} і частоту ν_{puls} пульсацій та краплі глобули води d_{wk} в кінці випаровування.

P,Вт	t_{evap}, с	T_{puls}, мс	ν_{puls}, Гц	d_{wk},мкм
0.4	2.2	19	52	9.04
0.35	2.7	30	33	9.2
0.3	3.7	44	14	9.16

Зменшення вмісту води призводить до збільшення періоду пульсацій. Тепер кількість глобул менша і вони можуть розширюватися до більшого об'єму до моменту досягнення критичної густини упакування. Тому і повнота випаровування глобул води підвищується. Вже при об'ємному вмісті води в 10% води практично повністю випаровуються. І можна розглядати третій етап – випаровування каплі палива.

При зменшенні теплової потужності електричного розряду період пульсацій збільшується, що пояснюється тим, що для випаровування деякої кількості води з глобул необхідна певна кількість тепла. Менша потужність розряду призводить до збільшення часу нагрівання. Кінцевий діаметр крапель води практично не змінюється.

Висновки. Таким чином в результаті роботи було показано наступне.

Швидкість випаровування індивідуальних рідин залежить від відстані між електродом і термопарою та досягає максимуму приблизно при 1 мм. При дії розряду спостерігається лінійне зменшення квадрату розміру краплі (закон d^2).

При дії електричного розряду на краплю емульсії чітко простежується два часові етапи. Перший – інертний розігрів. Другий – пульсаційний режим, в якому розмір краплі з певною частотою періодично змінюється поблизу деякого середнього значення, яке з часом «випаровування» зменшується.

Втрата матеріалу емульсії при дії електричного розряду відбувається в основному за рахунок викидів під час мікровибухів. Тобто електричний розряд приводить до диспергування крапель емульсій з великим вмістом води на відміну від крапель індивідуальних горючих рідин.

Зменшення вмісту води та потужності електричного розряду призводить до збільшення періоду пульсацій.

Література:

1. *Pei X,, Guida P., AlAhmadi K.M., Al Ghamdi I. A., Saxena S., Roberts W. L.* Cenosphere formation of heavy fuel oil/water emulsion combustion in a swirling flame // Fuel Processing Technology. – 2021. – Vol. 216. – P. 106800 https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106800
2. *Jinkyu Park, Jungmo Oh* Study on the characteristics of performance, combustion, and emissions for a diesel water emulsion fuel on a combustion visualization engine and a commercial diesel engine // Fuel. – 2022. – Vol. 311. –P. 122520 https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122520
3. *Antonov D.V., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A.* Comparison of the characteristics of micro-explosion and ignition of two-fluid water-based droplets, emulsions and suspensions, moving in the high-temperature oxidizer medium // Acta Astronautica. – 2019. – Vol. 160. – P. 258–269 https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2019.04.048
4. *Alessandro Stagni, Raffaela Calabria, Alessio Frassoldati, Alberto Cuoci, Tiziano Faravelli, Fabio Chiariello, and Patrizio Massoli* Kinetic Modeling of the Ignition of Droplets of Fast Pyrolysis Bio-oil: Effect of Initial Diameter and

Fuel Composition // Ind. Eng. Chem. Res. – 2021. – Vol. 60. – P. 6719−6729 https://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.0c05981
5. *Weiwei Shang, Shouyin Yang, Tiemin Xuan, Zhixia He, and Jiawei Cao* Experimental Studies on Combustion and Microexplosion Characteristics of N‑Alkane Droplets // Energy Fuels. – 2020. – Vol. 34, 12. – P. 16613–16623. https://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02904
6. *Chi-Yao Chao, Hsuan-Wei Tsai, Kuo-Long Pan, Chih-Wei Hsieh* On the microexplosion mechanisms of burning droplets blended with biodiesel and alcohol // Combustion and Flame. – 2019. – Vol. 205. – P. 397– 406 https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.04.017
7. *D.O. Glushkov, G.V. Kuznetsov, A.G. Nigay, O.S. Yashutina* Heat and mass transfer induced by the ignition of single gel propellant droplets// Journal of the Energy Institute. – 2019. – Vol.92, Issue 6. – P. 1944-1955 https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.10.017
8. *E. Mura, R. Calabria, V. Califano, P. Massoli, J. Bellettre* Emulsion droplet micro-explosion: Analysis of two experimental approaches // Experimental Thermal and Fluid Science. – 2014. – Vol. 56. P. 69–74 http://dx.doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2013.11.020
9. *Hoxie, R. Schoo, J. Braden* Microexplosive combustion behavior of blended soybean oil and butanol droplets // Fuel. – 2014. – Vol. 120. – P. 22–29 http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.11.036
10. *Shuhn-Shyurng Hou, Fakhrur M. Rizal, Ta-Hui Linb, Tzu-Yueh Yang, Hou-Peng Wan* Microexplosion and ignition of droplets of fuel oil/bio-oil (derived from lauan wood) blends // Fuel. – 2013. – Vol. 113. – P. 31–42 http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.066
11. *Pavel A. Strizhak, Maxim V. Piskunov, Roman S. Volkov, Jean C. Legros* Evaporation, boiling and explosive breakup of oil–water emulsion drops under intense radiant heating // Chemical engineering research and design. – 2017. – Vol. 127. – P. 72–80 http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2017.09.008
12. *Daniil S. Romanov, Ksenia Yu. Vershinina, Pavel A. Strizhak* Ignition and combustion of a group of waste-derived fuel slurry droplets: Mutual influence upon low-temperature convective heating // Fuel. – 2023. – Vol. 348, 15, 128578 https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128578
13. *Стариков М. А., Хлебникова М. Е., Буланин Ф. К., Сидоров А. Е., Полетаев Н. И., Шевчук В.Г.* Горение диспергированного жидкого и твердого топлива в присутствии электрических разрядов // Фізика аеродисперсних систем. – 2018. – № 55. – С. 59-70.
14. *Хитрин Л.Н.* Физика горения и взрыва. М.: Московский университет, 1957. – 452 с
15. Особливості випаровування та горіння краплин водопаливних емульсій важких вуглеводнів : автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук : 01.04.17 / *В. В. Опятюк*; Одес. нац. ун-т ім. І.І. Мечникова. – О., 2012. – 20 с. – укр.
16. *Кондратьев Е. Н., Опятюк В. В.* Некоторые особенности испарения капель водотопливных эмульсий при пульсационном режиме // Фізика аеродисперсних систем. – 2004. – Т. 41. – С. 190-195.

17. *Kopiyka O.K., Kalinchak V.V., Chernenko A.S.* Evaporation of droplets of binary mixtures of lower monohydric alcohols in heated air // Ukr. J. Phys. – 2023. – T. 68, № 10. – P. 660. https://doi.org/10.15407/ujpe68.10.660.

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

Evaporation of flammable liquids droplets in an electric discharge

SUMMARY

Evaporation of a liquid drop under the action of a high-frequency electric discharge is considered. The drops were suspended on a thermocouple and were in air at room temperature. The analysis was carried out under the assumption that the action of the discharge is thermal. It is shown that pure liquid fuel drop (ethanol and diesel fuel) evaporates according to the d2-law. At the same time, the rate of evaporation takes a maximum value depending on the distance to the electrode. Analysis of the rate of drop mass reduction made it possible to estimate the thermal power of the discharge, which also passes through a maximum when the electrode is moved away from the drop.

When evaporating emulsion droplets (50%/50% fuel/water) after the heating stage, pulsations of geometric size are observed. The drop size periodically changes near some average value with a certain frequency, which decreases with the time of "evaporation".

A physico-mathematical model of droplet heating under the thermal action of a discharge was constructed. The pulsations are explained by the evaporation of water globules inside the emulsion drop, the subsequent increase in the size of the vapor bubbles before the "micro-explosion" of the drop. The loss of emulsion material under the action of an electric discharge occurs mainly due to emissions during microexplosions. That is, the electric discharge leads to the dispersion of emulsions droplets with a high water content, in contrast to individual flammable liquids droplets.

A decrease in the water content and the power of the electric discharge leads to an increase in the period of pulsations.

Key words: electric discharge, drop, evaporation, microexplosion, fuel/water emulsion.

Фізика аеродисперсних систем. – 2023. – № 61. – С.227-240

UDK 532.528+534.29

Ivanitsky G. K.[1,2], Tselen B.Ya.[1], Nedbailo A.Ye.[1], Radchenko N.L., Gozhenko L.P.[1]

[1] Institute of Engineering Thermophysics of the National Academy of Science of Ukraine, Marii Kapnist str., 2a, Kyiv 03057, Ukraine
[2] National technical University of Ukraine 'National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" 03056, prosp. Peremohy, Kyiv, Ukraine
E-mail: gergey4@gmail.com

Some problems of modeling the liquid cavitation degassing. I. Acoustic cavitation

In recent decades, cavitation methods of liquid degassing have become widely used, which today have practically replaced the traditional time-consuming mechanical and chemical methods of degassing in industry. The application of cavitation methods is based on the fact that a part of the neutral gases present in the liquid is not in a dissolved state, but in a so-called "free" state in the composition of a large number of vapor-gas bubbles, the size of which is measured on the scale of micro- and nanometers. The nature of the stable, long-term existence of such micro-bubbles has not yet found a reasonable explanation and is the subject of debate among researchers. Cavitation methods of degassing, both hydrodynamic and acoustic, are aimed precisely at the rapid removal of these bubbles from the liquid together with the free gas present in them. The advantage of using acoustic cavitation methods is the ability to precisely control the frequency and intensity of ultrasound, as well as the duration of sounding. Acoustic degassing methods are based on two mechanisms: the passage of dissolved gas inside pulsating bubbles due to the effect of "directed diffusion" and the convergence and subsequent coalescence of neighboring bubbles under the influence of force Bjerknes As a result, the growing bubbles quickly float up and leave the liquid together with the free gas. In recent years, a large number of articles on the comprehensive study of acoustic degassing processes have been published. According to the authors of these publications, the mechanism of degassing at the microscopic level and all the diversity of bubble dynamics, depending on the frequency and intensity of the sound, remain unclear.

This article examines the main problems of modeling acoustic degassing processes, which confirm the absence of generally accepted clear ideas about the physical nature and mechanisms of cavitation phenomena and a general approach to the analysis of the obtained results. In order to develop research in this direction, the article also presents the results of a computational experiment on the coalescence of pulsating bubbles, conducted by the authors on the basis of a model of the dynamics of a single bubble previously created by them. As a result of the theoretical study, new, previously unknown information about the force interaction of pulsating bubbles of different sizes was obtained, which can be considered as a certain contribution to the understanding of the mechanisms of acoustic degassing.

Key words: *acoustic degassing, gas micro-bubbles, modeling, coalescence.*

Introduction. Technological processes of liquid degassing are used in various branches of industry - in chemical, food, oil processing, in energy, in water treatment processes and others. Traditional methods of extracting aggressive gases from the liquid, such as oxygen, carbon dioxide, hydrogen sulfide, etc., which are based on heating the liquid or vacuuming it, are too energy-consuming and inefficient due to

DOI: 10.18524/0367-1631.2023.61.292236

the small surface area of contact of the liquid with the surrounding gas environment. In recent decades, cavitation methods of degassing have become widely used, which today have practically replaced traditional methods in industry.

The use of cavitation methods to remove gas from a liquid is based on the fact that the neutral gas contained in the liquid is not only in a dissolved state, but also in the form of free gas inside micro-bubbles that are stably present in any liquid. Free gases contained in the liquid, such as O_2, CO_2, SH_2 are chemically more aggressive than the same gases in a dissolved state [1,2]. Present in ordinary water, they act as catalysts for corrosion processes

Cavitation degassing methods are aimed specifically at removing bubbles containing free gas from a liquid. The effectiveness of the method increases when degassing supersaturated liquids in which the content of gas exceeds the threshold of its solubility at a given pressure and ambient temperature in accordance with Henry's law [3-5]. If for some reason the equilibrium is disturbed and the liquid becomes supersaturated, excess gas from the solution quickly moves into the bubbles due to the developed phase contact surface.

Comprehensive studies of acoustic degassing of liquids have been intensively conducted since the second half of the last century. The experimental results confirmed the possibility of removing neutral gases from a liquid under ultrasound irradiation, but the mechanism of this phenomenon could not be properly explained.

Some researchers believed that degassing of a liquid is possible only after the formation of cavitation cavities under the influence of powerful ultrasonic (US) action, which then become degassing centers. According to others, degassing has nothing to do with cavitation, but is determined only by the diffusion of dissolved gas into pulsating bubbles already present in the liquid. An unambiguous answer to these questions was given in the fundamental works of Rosenberg [1] and O. Kapustina [6]. Based on a theoretical analysis of experiments known at that time, the authors of these works proved that acoustic degassing of liquids is an independent physical phenomenon not associated with cavitation, and that the centers of degassing are stable gas bubbles initially present in the liquid. In a certain range of intensities and frequencies, cavitation promotes the accelerated release of gas from a liquid, both by increasing the number of nuclei from which the process then develops, and as a result of intensifying mass transfer at the bubble-liquid interface.

Kapustina [6] conducted a thorough analysis of the experiments results on acoustic degassing (both her own and other authors) and came to the conclusion that there are two main mechanisms for removing gas from a liquid during its US treatment, namely: (1) - rectified diffusion of dissolved gas from a liquid into pulsating bubbles; (2) – convergence and merging of pulsating bubbles under the influence of the Bjerknes force and the subsequent ascent of the resulting large bubbles to the liquid surface. It was found that in the process of acoustic degassing, a maximum equilibrium level of dissolved gas is reached with $c^* \approx$ 70-50% of the saturated one ("pseudo-equilibrium"), the value of which, according to [6] does not depend either on the frequency or on the intensity of the acoustic fields. The presence of a limiting equilibrium concentration c^* is confirmed by the results of acoustic degassing experiments performed over the past decades. According to some researchers, this can be

explained by the existence of competing re-gassing processes that counteract the removal of gases, mainly due to the diffusion of gas from the atmosphere through the free liquid surface [7, 8].

To date, the results of studies of acoustic degassing are interpreted from the point of view of elucidating the role of each of these two factors. Most works on US degassing are devoted to a detailed study of the features of the processes of rectified diffusion both in an individual bubble and in a bubble cluster, and/or the coalescence of a set of bubbles. Over the past half century, following the publication of fundamental works [1,6], as part of numerous subsequent studies, a large amount of new useful information has been accumulated in the field of the physics of liquids, in particular water. Certain successes have been achieved in the field of studying the state and behavior of nano-sized gas dispersions in water, the nature of their unusual stability and longevity. At the same time, in the course of the research, a number of unexpected aspects were discovered that significantly complicate the understanding of the nature and mechanisms of acoustic degassing.

By definition, cavitation occurs when the pressure in a liquid decreases rapidly below the saturated vapor pressure ($p_l < p_{sat}(T_l)$), resulting in the formation and growth of bubbles, and then rapidly increases to a value $p_l > p_{sat}(T_l)$, leading to their compression and subsequent collapse. This definition applies equally to hydrodynamic cavitation, where the change in the liquid pressure is associated with the stretching and subsequent compression of the high-speed flow when passing through a narrow section of the channel, and to acoustic cavitation, where the drop and increase in pressure is due to periodic high-frequency stretching and compression of the liquid volume. From this point of view, acoustic cavitation methods using US sonication of liquids seem very promising. The possibility of controlled changes in the frequency and intensity of the US field over a wide range ensures the fulfillment of the conditions of cavitation - a rapid periodic change in pressure in the liquid within the specified limits. In relation to degassing problems, this makes it possible to justify optimal process modes based on productivity and energy efficiency criteria.

An experimental study of the gas bubbles dynamics in an US field is associated with obvious difficulties, given that the sizes of the objects under study lie in the range$10^{-2} - 10^{2}$ μm, and the variation in the size, shape, and location of these dispersions during the oscillation period is estimated on a nanosecond scale. Despite advances in the creation of precision measurement methods (infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, etc.), the experimental data known today are often very contradictory, which makes it difficult to create unified mathematical models that can adequately predict the behavior of bubbles in relation to acoustic degassing problems.

According to the authors of recent publications, we still do not have enough knowledge to understand the full diversity of bubble dynamics, depending on the frequency and intensity of sound [9]. US degassing still poses some mysteries. Both the microscopic processes and the macroscopic description of the removal of gas from a liquid using ultrasound remain almost unexplored. In the same system, various bubble dynamics occur simultaneously and high sensitivity to external parameters is found. [8]. The mechanism of the influence of degassing bubbles on the US field is

not fully understood, since bubbles strongly attenuate ultrasound, and the size distribution density of bubbles constantly changes over time due to fragmentation, fusion and dissolution. [10]. First of all, this is the problem of poor reproducibility of some experimental results, which is usually associated with uncontrolled changes in the structure of water [11].

There is another problem associated with understanding the physical nature of US degassing. In any liquid there are a huge number of stable vapor-gas microbubbles, the distribution density of which in size $n_i(R)$ is estimated from the ratio $n_i(R) \propto A/R^3$ [1,2,8]. To activate bubbles - their unlimited and irreversible growth - the pressure in the liquid must be reduced to values $p_l < p_{sat}(T_l)$, as a rule, moving into the region of negative pressure ($p_l < 0$) due to stretching of the liquid. When the pressure decreases to a critical value $p_{cr}(R) < p_{sat}(T_l)$, which corresponds to the lower limit value of the radius of activated bubbles $R_{cr} = f(P_{cr})$, all bubbles with $R > R_{cr}$ are activated, and bubbles with $R < R_{cr}$ continue to be in a stable state.

To determine the boundary between two bubble behaviors in the parameter space $\langle p_{cr}, R_{cr} \rangle$, a quasi-static argument is used, the so-called Blake threshold [1,2,12], which determines the boundary of the transition from pre-cavitation to cavitation mode, that is, it separates stable pulsating bubbles ($R < R_{cr}$) from cavitation (inertial) bubbles ($R > R_{cr}$), which irreversibly expand with subsequent collapse. At a low intensity of the acoustic field $I_{ac} = p_{ac}^2 / 2\rho_l c_{ac}$, small bubbles can exist for as long as desired, performing weak pulsations at the field frequency f_{ac}. If the level of acoustic pressure $p_{ac} > p_{cr}$, these bubbles expand and collapse sharply within several periods of field oscillation, initiating characteristic dynamic effects - erosion of solid surfaces [4,5,13]., sonoluminescence, etc. [9,10,13, 15,16].

The purpose of this work is to conduct a brief analysis of the current state of the problems of liquid acoustic degassing, based on available sources of information and on the own results of the authors of this article. The rest of the article discusses the main mechanisms of acoustic degassing of liquids.

Rectified mass diffusion. During sonication in an US field, the bubble undergoes expansion and contraction. The pressure inside the bubble decreases as it expands and increases as it contracts. When the acoustic pressure exceeds a certain threshold, the bubble begins to grow, due to the effect of rectified diffusion - the uneven rate of mass transfer across the air-liquid interface. This uneven growth is explained by two effects: the “area” effect and the “shell” effect [15-18].

As the bubble expands, the surface area becomes larger and more gas enters the bubble than when the bubble contracts (the "area" effect). When the bubble is compressed, the thickness of the diffusion boundary layer increases, which reduces the gas concentration gradient in the layer, and when it expands, the opposite is true (the “shell” effect). According to Henry's law, more gas enters the bubble during expan-

sion than comes out during compression. In simple air-water systems, these two effects make the main contribution to the increase in rectified diffusion.

Krum [18] was the first to perform a detailed study of bubble growth in an acoustic field due to rectified diffusion under various US conditions. The experiment used the method of levitating a single bubble in a standing wave field to record changes in bubble size as a function of time. Using this method, Crum measured the growth rate of air bubbles in pure water and in water with small additions of surfactants ($2.5\cdot10^{-5} \div 3\cdot10^{-3}$ %) and refined the existing theory of rectified diffusion. When analyzing the experiment, Crum used Eller's equation [17] for the rate of bubble growth by rectified diffusion

$$\frac{dR}{d\tau} = \frac{D\cdot c_{rel}}{R}\left[\frac{0.25\cdot\left(3\delta\cdot p_0\right)^2}{3\delta\cdot\left(3\delta\cdot p_0 - \rho\omega^2 R^2\right)^2}\left(\frac{p_{ac}}{p_0}\right) + \frac{2\sigma}{R\cdot p_0}\right], \quad (1)$$

where D – the gas diffusion coefficient in water; p_0 – atmosphere pressure; σ – surface tension of the liquid; c_{rel} – the ratio of the mass concentration of dissolved gas to the equilibrium concentration; ω – angular frequency; $\delta = 1$ for isothermal pulsations and $\delta = 1.4$ for the adiabatic case.

Crum's experimental results are in good agreement with theory [17] for simple air-water systems. However, this theory is unable to adequately predict the rate of bubble growth in water in the presence of colloidal ionic surfactants. In this case, the measured growth rates significantly exceed the predicted values. The reason for the strong influence of small surfactant additives on the bubble growth rate in the process of rectified diffusion, which is confirmed by other researchers [9, 14-16, 19, 20], remains unclear to this day, although there are certain prerequisites.

It is generally accepted that the increase in the growth rate of bubbles in the presence of a surfactant is explained by the slowdown in the diffusion of gas outward through the surface of the bubble. An important role is played by the packing density of surfactant molecules on the surface of the bubble. During expansion, the packing density decreases, which reduces the resistance to mass transfer across the interface. During compression, the packing density increases, increasing the resistance to mass transfer across the interface. As a result, a difference in mass flow is created, which leads to a net accumulation of gas in the bubble [15, 16].

The authors of [19] believe that an interfacial resistance is created on the surface of a pulsating bubble, depending on the surface concentration of surfactant molecules. The driving force is the non-equilibrium separation of gas into free and dissolved states at the interface, as a result of which the boundary conditions of Henry's law are not applicable.

In contrast to the large number of publications devoted to the theoretical study of rectified diffusion processes in relation to problems of acoustic degassing, the number of experimental studies on the growth of single bubbles by rectified diffusion is very limited. In addition to the fundamental work of Krum [18], two works [15,16] should be noted in which the stroboscopic method was used to record the growth of a single bubble in the field of a standing wave.

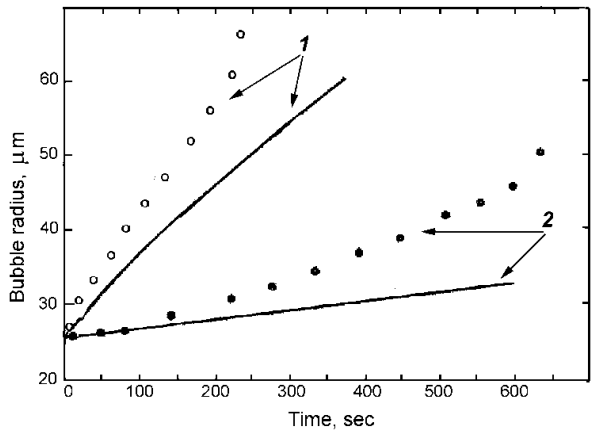


Fig.1. Variation of the bubble radius by rectified diffusion with time. R_0 =25·10^{-6} m; σ=3.2.10^{-2} N/m; f_{ac}=21,6 kHz; p_{ac}=0.36 bar (1) and p_{ac}= 0.20 bar (2). The circles are the experimental points and the curves are calculated from Eq.1. (Taken from Ref [18])

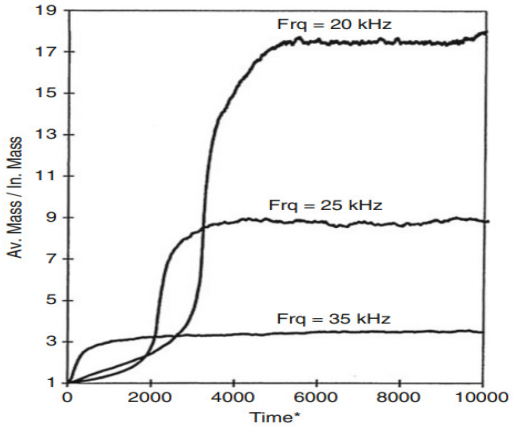


Fig. 2 Change in time of the average mass of gas contained in a bubble with a radial size of 70·10^{-6} m in the process of rectified diffusion for different frequencies of the acoustic field. (Taken from Ref [16])

As a result of complex studies, it has been established that the rate of growth of bubbles due to the entry of gas from the liquid depends significantly on various factors, such as the size of the bubble, gas concentration in the liquid, acoustic pressure and frequency of the US field, and the presence of soluble inorganic and/or organic components in the liquid.

The effect of acoustic pressure has been well studied, and there is complete agreement between experiment for pure water and theory. With increasing p_{ac} amplitude of the bubble pulsation increases, which ensures greater mass transfer per cycle and, accordingly, faster growth of the bubble (Fig. 1). When reduced p_{ac} to a certain threshold, which correlates with the Blake threshold, small-sized air bubbles irreversibly dissolve even in saturated water. This rectified diffusion threshold divides the parameter space into two parts: dissolving and growing bubbles [2, 9, 14, 15].

Research by [9, 14-16] has shown that the growth rate of rectified diffusion is inversely proportional to the US frequency. This is due to the decrease in the degree of bubble expansion with increasing frequency. Figure 2 shows that the gas mass acquired by the bubble during rectified diffusion decreases fivefold with increasing frequency from 20 to 35 kHz.

According to the experimental results of Krum and other authors, the rate of bubble radius change in the process of rectified diffusion is estimated on a scale of 10^{-8} m/s (0.01 μm/s). The growth of bubbles in the process of rectified diffusion is extremely slow compared to the growth of bubbles due to their coalescence. However, it provides a mechanism by which stable micro-bubbles can grow sufficiently to become cavitation nuclei. In this case, with an increase in the mass of gas in the bubble, the Blake threshold pressure increases and, therefore, a smaller decrease in pressure is required to create an unstable cavitation bubble. [2]

Imaging techniques used to study rectified single bubble diffusion are difficult to apply to multi-bubble systems due to competing processes such as bubble coalescence, which also influence the rate of bubble growth [9,13-16,20].

Growth of bubbles under the influence of the Bjerknes forces. In a multi-bubble US field, there are two acoustic forces responsible for the movement of bubbles or their approach. These are the primary and secondary Bjerknes forces.

The primary Bjerknes force, which is determined by the interaction of bubbles with the acoustic field, depends on the pressure gradient and the average vibration of the bubble per cycle. The Bjerknes force, averaged over time over the oscillation period $T = 1/f_{ac}$, which acts on a pulsating bubble under the influence of acoustic pressure $p_{ac}(x,\tau)$ is determined by the expression $F_{B1} = \left\langle V(\tau)\cdot\nabla p_{ac}(x,\tau)\right\rangle_T$, where $V = 4/3\cdot\pi R^3$; $p(x,\tau)$ and x is position of the bubble center [9, 13, 16].

In the field of a standing wave, bubbles are sorted by size. Bubbles with $R_0 > R_{res}$ are pressed against pressure nodes, and bubbles with $R_0 < R_{res}$ are pressed against pressure antinodes. At nodes or antinodes $r_{x\,cr} = f(p_{ac})$ and therefore also the primary Bjerknes forces disappear.

If two bubbles are close to each other, then the pulsation of one bubble creates pressure waves around the neighboring one. Essentially, a bubble responds to the gradient of the sound wave emitted by another bubble in the same way it behaves in relation to the primary sound field.

The force acting on the bubbles is called the secondary Bjerknes force. In a multi-bubble acoustic field, the secondary Bjerknes force is long-range [8,9,16,]. Under the influence of the secondary Bjerknes force, the bubbles come closer and merge, forming large bubbles, which then float up and leave the liquid. Thus, in acoustic degassing processes, the growth of bubbles due to their fusion is an important factor that is controlled by the secondary Bjerknes force.

For two pulsating bubbles, the Bjerknes force is described by the formula

$$F_B = \rho_l \frac{4\pi R_1^2 R_2^2\cdot(dR_1/d\tau)\cdot(dR_2/d\tau)\cdot\cos\phi}{r_x^2}, \qquad (2)$$

Where $r_x(\tau)$ is the distance between the centers of the bubbles. If the pulsations occur in one phase ($\phi = 0$), the bubbles must approach each other with increasing speed until their surfaces touch, otherwise they will diverge. The following assumptions are used.

1). During the pulsation process, the bubbles retain their spherical shape.

2) At a given frequency of US oscillations, the wavelength is much greater than the distance between the centers of the bubbles $\lambda = c_{ac}/f_{ac} >> r_x$.

Recently, a large number of experimental studies of the interaction of a pair of bubbles in an US field under the influence of the Bjerknes force have appeared in a wide range of bubble sizes, frequencies and acoustic pressures. A detailed review of these works is contained in publications [15, 21, 22]. The main results of these studies should be noted as follows.

Two bubbles with $R \approx 22$ μm, located at a distance of r_{x0}=1.3 mm in an UW field with f_{ac} = 24.6 kHz and p_{ac} = 40 kPa, approach each other with an initial speed of 0.02 m/s and by the time of merger their speed reaches 0.12 m/s . [23].

A pair of bubbles with $R \approx$=30 μm, located at a distance of r_{x0} = 180 μm in an US field with f_{ac} = 87 kHz and a power of 5 W, approach and coagulate after 70 μs with an average speed of 2.6 m/s. As they approach, the radii of the pulsating bubbles are ranging from $R_{\max} \approx 50$ μm to $R_{\min} \approx 9$ μm, and the approach speed at the final stage are varying from –5 m/s to 20 m/s. [9]

In [22], the interaction of two bubbles with different radii ($R_{10} > R_{20}$) pulsating in an US field with f_{ac}=20 kHz and p_{ac}=10 kPa was numerically studied. For bubbles with R_0 5÷25 μm, the frequency of natural oscillations in water is $f_{res} \propto 200$ kHz. Because $f_{ac} << f_{res}$ the bubbles pulsate in the same phase and approach each other according to Bjerknes' law. However, near the contact, viscous forces can compensate for the attractive force, which prevents coalescence. It has been shown that bubbles merge under the condition $R_{10}/R_{20} < 3$, otherwise periodic pulsations stabilize and fusion does not occur. These theoretical results are consistent with existing experiments [B6].

In [21], the influence of pulsations of a small bubble on the bubbles interaction in an US field is considered for large ($R_{10} \geq 20$ μm) and small ($R_{10} \geq 3$ μm) sizes of a pair of bubbles. As the radius of the larger bubble increases, the value of the Bjerknes force changes from negative to positive. There is a critical distance $r_{x\,cr} = f(p_{ac})$ that can lead to a transition between mutual attraction and repulsion of bubbles.

The effects of surfactants on bubble dynamics in acoustic degassing processes manifest themselves in several ways. As shown above, the presence of small surfactant additives increases the rate of bubble growth during rectified diffusion by creating interfacial resistance at the interface. For the same reason, the presence of surfactant additives in water prevents the coalescence of bubbles under the influence of the Bjerknes force due to the electrostatic effect caused by the adsorption of charged surfactant molecules on the surface of the bubble. This leads to a decrease in the total volume of bubbles in a multi-bubble field [9,15].

With regard to problems of acoustic degassing, the main results of these studies are that the rate of bubble growth and gas accumulation as a result of the approach and merging of bubbles under the influence of Bjerknes forces occurs much faster than in the processes of rectified diffusion.

Interaction of bubbles of different sizes under the influence of the Bjerknes force. The work [24] describes a previously unknown effect of the interaction of pulsating bubbles under the influence of the Bjerknes force, discovered during a theoretical analysis based on the model of the dynamics of a single bubble [25]. It has been established that two pulsating bubbles of the same radius approach each other in strict accordance with Bjerknes' law only if their radius R_0 is above a certain boundary value $R^* = f(f_{ac}, p_{ac})$. If $R_0 < R^*$, the bubbles diverge (Fig. 3).

The analysis showed that the parameter $R*$ lies in the subcritical region of bubble sizes ($R* < R_{cr}$) and is inversely proportional to frequency f_{ac} and acoustic pressure p_{ac}. In this regard, the question arises about the interaction in an US field of two bubbles of different sizes ($R1_0 > R2_0$), if for given values of f_{ac} and p_{ac} radius $R1_0 > R*$, whereas $R2_0 < R*$. To analyze this situation, we carried out a computational experiment on the interaction of such bubbles in an US field with fixed values of f_{ac} and p_{ac}. It is obvious that for given values of f_{ac} and p_{ac} equilibrium radii of the bubbles $R1_0$ and $R2_0$ should not exceed their critical values R_{cr}, otherwise one of the bubbles or both will disappear already in the first periods of field oscillation.

As in [24], the computational experiment was carried out on the basis of the mathematical model described in [25]. Within this model, the pressure in the liquid in the vicinity of each bubble, taking into account the influence of the neighboring pulsating bubble, is determined by the relation

$$p_l(r_x,\tau) = p_0 + \left[p_b - p_0 + \frac{1}{2\rho_l w_R^2}\left(1-\frac{R^3}{r_x^3}\right) - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\mu_l w_R}{R} \right] \cdot \frac{R}{r_x}. \qquad (3)$$

Here, ρ_l, μ_l, σ are the density, viscosity and surface tension of the liquid, respectively; w_R is rate of change of the radius of the pulsating bubble; p_b is pressure of the gas medium inside the bubble; $p_l(\tau) = p_0 + p_{ac} \cdot \cos \omega\tau$ is the liquid pressure far from the bubbles.

Some results of this computational experiment are presented in Figures 4 and .5. Generalization of these results allows us to draw the following conclusion. It turned out that for all the studied modes the parameter $R* = f(f_{ac}, p_{ac})$, still remains the criterion that determines the direction of the relative movement of the bubbles. In the case of interaction between bubbles of different sizes, the averaged equilibrium radius $R_0^{cp} = (R1_0 + R2_0)/2$ should be used as the equilibrium radius R_0. Any two pulsating bubbles (the same or different in size) will approach each other until they merge completely if $R_0^{cp} > R*$. Otherwise, bubbles should be observed to diverge.

As shown in Figs. 3 and 4, with field parameters f_{ac}=10 kHz and p_{ac}=100 kPa, the boundary radius $R*$=3.98 μm. The curves shown in Fig. 4 describe the nature of the interaction of five pairs of bubbles with different values of equilibrium radii $R1_0$ and $R2_0$. Curves 1 and 2 correspond to two pairs of bubbles with an average radius of R_0^{cp}=3 μm. Since the meaning of $R_0^{cp} < R*$, the bubbles in both pairs diverges. Curves 3, 4, and 5 in this figure correspond to the interaction of three pairs of bubbles with an average radius R_0^{cp} = 4.5 μm. Since the value of $R_0^{cp} > R*$, the bubbles in all three pairs should approach each other, which is confirmed by the curves presented in the figures.

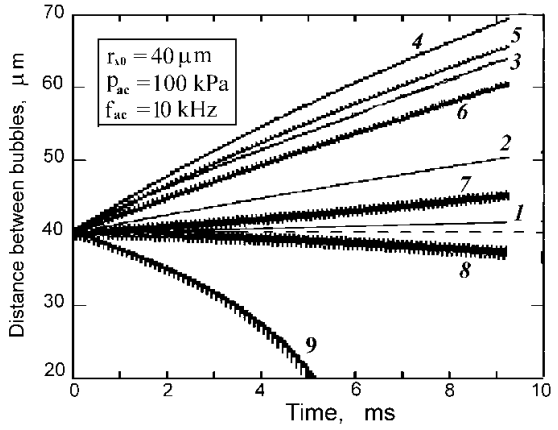


Fig. 3. Change in time of the distance between two bubbles of the same size during their pulsation in an US field at different values of their equilibrium radius R_0: **1** – 1.0 μm; **2** – 2.0 μm; **3** – 2.7 μm; **4** – 3.0 μm; **5** – 3.3 μm; **6** – 3.7 μm; **7** – 3.95 μm; **8** – 4.0 μm; **9** – 4.2 μm. With the specified conditions of the US field the boundary radius $R^* = 3.98$ μm

.

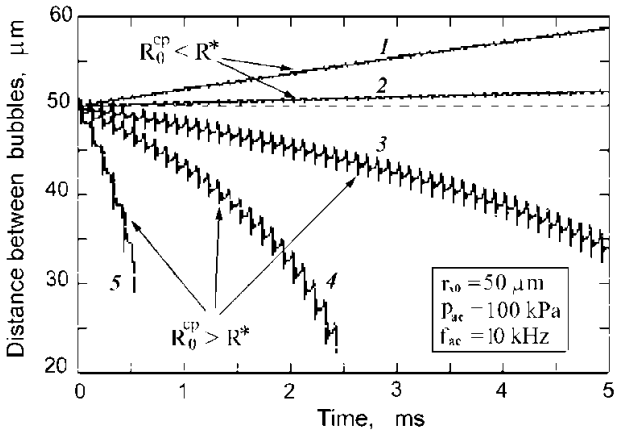


Fig.4. Change in the distance between two pulsating bubbles, with different values of their radii $R1_0$ and $R2_0$. The interaction of five pairs of bubbles with the following values $R1_0$ and $R1_0$: **1** – 4 and 2 μm (R_0^{av} = 3 μm); **2** – 5 and 1 μm (R_0^{av}=3 μm); **3** – 5 and 4 μm (R_0^{av} = 4.5 μm); **4** –6 and 3 μm (R_0^{av}=4.5 μm); **5** – 8 and 1 μm (R_0^{av}=4.5 μm); With the specified conditions of the US field the radius $R^* = 3.98$ μm

At the same value R_0^{cp}, the speed of the relative movement of the bubbles depends on the value of the ratio $R1_0/R2_0$. The lower this value, the faster the bubbles come together, as can be seen from a comparison of curves 3, 4 and 5. For diverging bubbles, on the contrary, the lower the value $R1_0/R2_0$, the slower the bubbles diverge, as evidenced by a comparison of curves 1 and 2.

The movement of bubbles relative to the liquid in each of these pairs is shown in Fig. 5. The numbering of the bubbles is the same as in the previous figure. When bubbles approach each other, small and large bubbles move towards each other, but the speed of the small bubble in each pair is significantly higher than that of the large one. In diverging bubbles, small bubbles quickly move away from large ones during pulsations, and large bubbles, on the contrary, move relative to the liquid in the direction of small bubbles. The result of this movement is the mutual divergence of the bubbles.

An analysis of the results of a computational experiment on the interaction of bubbles showed that the boundary radius R^* changes in inverse proportion to the field frequency. If in an US field with a frequency f_{ac}=10 kHz and acoustic pressure p_{ac} =100 kPa R^*=3.98 μm, then when the field frequency is reduced to f_{ac}=4 kHz the value increases to R^*=5.3 μm. A change in acoustic pressure has a stronger effect on the value R^*. In an US field with a frequency field f_{ac}=10 kHz, a decrease p_{ac} from 100 kPa to 50 kPa leads to an increase R^* from 3.98 μm to 24 μm.

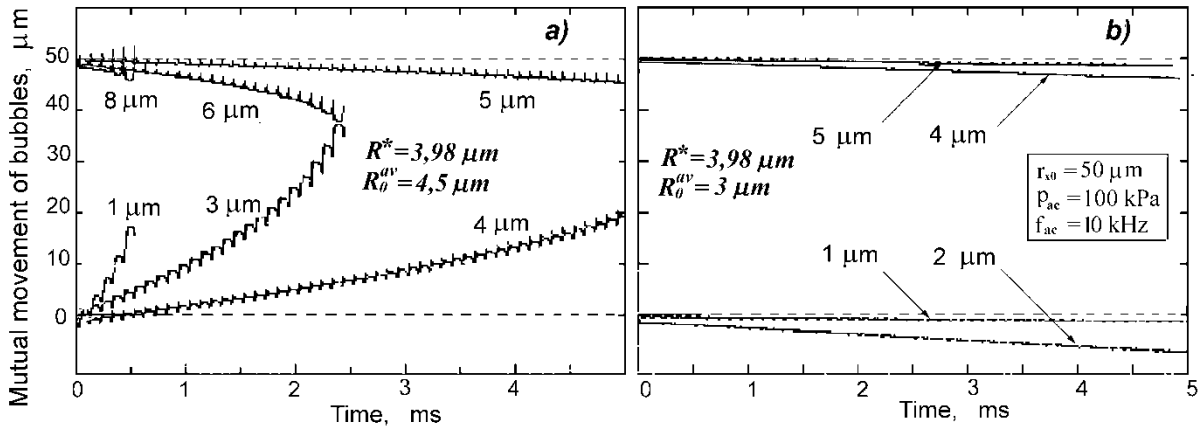


Fig. 5. Movement of the centers of two bubbles, pulsating in an acoustic field, with different values of their radii $R1_0$ and $R2_0$. The calculation was carried out under the same conditions and for the same five pairs of bubbles, which are shown in Fig.4. Pairs of bubbles with values R_0^{av}=4.5 μm> R^* (**a**) and R_0^{av}=3 μm < R^* (**b**) are shown.

The speed of convergence of micron-sized bubbles in an US field under the influence of the Bjerknes force is quite high and is measured on a m/s scale.

The existence of the effects described above forces us to take a fresh look at the mechanism for establishing the developed cavitation regime and to look for new approaches to substantiate the optimal conditions for the acoustic degassing of liquids

Analysis of research results. The analysis of the current state of modeling the study of acoustic degassing processes leads to the conclusion that despite the increase in publications on this topic every year, many aspects of ultrasonic degassing are still far from being studied. The problem is that the physical nature and mechanism of degassing at the micro level remain unclear. There are contradictions regarding these basic mechanisms of ultrasonic degassing. According to most researchers, it is necessary, first of all, to find out the reasons for the stable state of already existing nano-sized bubbles. The concentrations of dissolved and free oxygen in water were determined by NMR. Measurements have shown that 1 m3 of water at 20°C contains about $2 \cdot 10^{15}$ bubbles with an average radius of ~20 nm [25]. After 30 min of ultrasonic irradiation, the total volume of air in the bubbles decreased by almost half. At the same time, the amount of dissolved oxygen decreases by only 12%, which corresponds to a decrease in air solubility when water is heated by 4.5°C. The mechanism of this phenomenon has not been discussed, but it is obvious that irradiation leads to the release of bubbles from water without a noticeable change in air solubility.

There are contradictions regarding these basic mechanisms of ultrasonic degassing. Even if there are stable nano-bubbles in the liquid volume, in accordance with the results of [25, 26], they cannot act as rectified diffusion sinks, except for values of 2 MPa. Therefore, degassing observed at lower values cannot be explained only by rectified diffusion [13, 14, 26].

At the same time, the mutual attraction of small bubbles below the Blake threshold turns out to be very weak and therefore the fusion of such micro-bubbles under the influence of the Bjerknes force is extremely slow. According to the authors of [8], the merging time of two single bubbles with radii, located at a close distance from each other, at =0.1 MPa is about 7.5 minutes, and at = 0.5 MPa – more than 4 hours. In this regard, the question is being discussed whether the gas dissolves completely to the molecular level or whether very small “pockets” or nano-bubbles may exist in the liquid, which can act as cavitation nuclei [8,26].

Another important problem is the fact that a structured bubble cluster is formed at the surface of the ultrasonic transducer, which poorly transmits sound waves, which worsens the acoustic behavior of the liquid and leads to the formation of chaotically changing bubble structures in it [5,9,12-16].

These are just a few of many reasons that complicate the problem of adequate modeling of acoustic degassing processes

Conclusion. Acoustic cavitation is a complex and dynamic process where its spatial distribution and magnitude are very sensitive to the type of transducer used, the ultrasonic treatment mode, the geometry of the reactor, the volume of liquid, and the type and amount of dissolved gases. as well as the concentration and surface activity of the solutes in the solution.

Although the dynamics of individual bubbles and the basis of their interactions are largely well understood, understanding, modeling and predicting the behavior of systems containing multiple acavitation bubbles remains a major challenge. Real-life ultrasonication applications involve multi-bubble fields where bubble interactions become important. In particular, elucidation of the dynamics of bubble clusters, which plays a decisive role in the processes of acoustic degassing, requires further research, including theoretical and experimental work.

References:

1. *Rozenberg L.D.* Liberation of Free Gas from a Liquid**.** In: Rozenberg, L.D. (eds) Physical Principles of Ultrasonic Technology., Vol 1. – Springer, Boston, MA, 422–443.
2. *Brennen Ch. E.* Cavitation and Bubble Dynamics**. –** N.-Y., Oxford University
3. *Yue Hao, Yuhang Zhang, Prosperetti A* Mechanics of gas-vapor bubbles // Physical review fluids. – 2017. – № 2. – P. 034303.
4. *Rognerud M.R., Bjørn W.* How to Avoid Total Dissolved Gas Supersaturation in Water from Hydropower Plants by Employing Ultrasound. //J. Phys.: Conf., 2020, Ser. 1608 012004
5. *Stryczek J., Antoniak P., Banas M., Stryczek P., Jakhno O., Luhovskyi O., Gryshko I.* Physical fundamentals of ultrasonic degassing. // Bulletin of the Nat. Techn. University "KhPI". Series: Hydraulic machines and hydraulic units, 2021. – № 1. – P. 17–22.
6. *Kapustina O.A.* Degassing of liquids. In L.D. Rozenberg (ed.): Physical Principles of Ultrasonic Technology, Vol.1 – Plenum Press, New York, 1973. 377–509.
7. Asakura Yo, Yasuda K. Frequency and power dependence of ultrasonic degassing. // Ultrasonics Sonochemistry.–2022 – Vol.82, January. – 105890.
8. *Mettin R., Stephens D., Holly D., Thiele M.* Some Remarks on Ultrasonic Degassing // DAGA 2022 Stuttgart, 1390-1393.

9. *Choi P.- K.* Acoustic Bubbles and Sonoluminescence. //Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry, M. Ashokkumar, (ed.), Springer Science ,Singapore, 2015. –29 p
10. *Yasui K.* Unsolved problems in acoustic cavitation. // Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry, M. Ashokkumar, (ed.), Springer Science, Singapore 2015, 34 p.
11. *Shatalov V.M., Filippov A.E., Noga I. V.* Bubbles Induced Fluctuations of Some Properties of Aqueous Solutions //Biophysics. – 2012. – Vol. 57, №.4. – P. 421.–27.
12. *Ivanitsky G., Tselen B., Nedbaylo A.E, Konyk A.* Modeling the kinetics of cavitation boiling up of liquid. //Physics of aerodisperse systems. – 2019. – Vol. 57. – P. 136–146.
13. *Mettin R., Cairós C.* Bubble Dynamics and Observations // Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry, M. Ashokkumar, (ed.), Springer Science, Singapore 2015, 29 p.
14. *Louisnard O., Gomez F.* Growth by rectified diffusion of strongly acoustically-forced gas bubbles in nearly saturated liquids // Physical Review E. – 2003. – Vol.67. №.3. – P. 036610. ISSN 1539-3755
15. *Leong, T., Ashokkumar, M., Kentish, S.* The Growth of Bubbles in an Acoustic Field by Rectified Diffusion // Ultrason. Sonochemistry. – 2016. – Vol. 10. – P. 978–981.
16. *Judy Lee* Importance of Sonochemistry and Solution Conditions on the Acoustic Cavitation Activity //Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry, M. Ashokkumar, (ed.), Springer Science,Singapore 2015. – 39 p.
17. *Eller A, Flynn H.G.* Rectified diffusion during nonlinear pulsations of cavitation bubbles // Jour. Acoust. Soc. Am. – 1965. – Vol. 37. – P. 493–503.
18. *Crum L.A.* Measurements of the growth of air bubbles by rectified diffusion. // Jour. Acoust. Soc. Am. – 1980. – 8 (1). – P. 203-211.
19. *Fyrillas M.M., Szeri A.J.* Dissolution or growth of soluble spherical oscilalting bubbles // J Fluid Mech. – 1994. – Vol. 277. – P. 381–407.
20. *Soto Á.M., Peñas P, Lajoinie G., Lohse D., van der Meer D.* Ultrasound-enhanced mass transfer during single-bubble diffusive growth // Phys. Rev. Fluids. – 2020. – Vol.5, №.6. – P.063605.
21. *Zhang X, Li F, Wang C, Mo R, Hu J, Guo J, Lin S.* Effects of translational motion on the Bjerknes forces of bubbles activated by strong acoustic waves. // Ultrasonics. – 2022. – Vol.126, Dec. – 106809.
22. *Sanduleanu S.V., Petrov A.G.* Interaction of Two Nearly Contacting Gas Bubbles Pulsating in a Liquid in an Alternating Pressure Field // JETP Lett. – 2020. – Vol.112. – P. 150–156
23. *Jiao J, He Y, Leong T, Kentish SE, Ashokkumar M, Manasseh R, Lee J.* Experimental and Theoretical Studies on the Movements of Two Bubbles in an Acoustic Standing Wave Field // J Phys Chem B. – 2013.– Vol.117. – P. 12549–12555
24. *Иваницкий Г.К* Численное исследование динамики пузырьков в явлениях акустической кавитации // Пром. теплотехника. – 2003. – Т.25, №6. – Р. 22–28.
25. *Долинский А.А., Иваницкий Г.К.* Теоретическое обоснование принципа дискретно-импульсного ввода энергии. I. Модель динамики одиночного парового пузырька // Пром. теплотехника. –1995. – Т.17, №5. –3–28.
26. *Emetc B.G.* (1997) NMR evaluation of average size and concentration of air bubbles in water // Letter to JTF. –1997. – 23(13). – P. 42-45.
27. *Jadhav A.J., Bulk M.B.* Nanobubbles or Not Nanobubbles: That is the Question. // *Langmuir.* – 2020. –36 (7). – P. 1699-1708.

Фізика аеродисперсних систем. – 2023. – № 61. – С.227-240

Іваницький Г.К., Целень Б.Я.,Недбайло А.Є.
Радченко Н.Л., Гоженко Л.П.

Деякі проблеми моделювання кавітаційної дегазації рідини. І. Акустична кавітація.

АНОТАЦІЯ

В останні десятиліття широкого застосування набувають кавітаційні методи дегазації рідини, які сьогодні практично замінили в промисловості традиційні трудомісткі механічні та хімічні методи дегазації. Застосування кавітаційних методів базується на тому, що частина присутніх в рідині нейтральних газів знаходиться не в розчиненому стані, а у так званому «вільному» стані у складі великої кількості парогазових бульбашок, розмір яких вимірюється в масштабі мікро- та нанометрів. Природа стабільного довготривалого існування таких мікро-бульбашок, до цього часу не знайшла обґрунтованого пояснення і є предметом дискусії дослідників. Кавітаційні методи дегазації, як гідродинамічні так і акустичні, спрямовані саме на швидке видалення цих бульбашок з рідини разом з присутнім в них вільним газом. Перевагою застосування методів акустичної кавітації є можливість точного контролю частоти та інтенсивності ультразвуку, а також тривалості озвучування Методи акустичної дегазації базуються на двох механізмах: перехід розчиненого газу всередину пульсуючих бульбашок завдяки ефекту «спрямованої дифузії» та зближення і наступна коалесценція сусідніх бульбашок під дією сили Б'єркнеса. Як наслідок, зростаючі бульбашки швидко спливають і виходять з рідини разом вільним газом. В останні роки опубліковано велику кількість статей по комплексному дослідження процесів акустичної дегазації. На думку авторів цих публікацій механізм дегазації на мікроскопічному і все різноманіття динаміки бульбашок, в залежності від частоти та інтенсивності звуку, залишається поки що не зрозумілими.

В даній статті розглянуто основні проблеми моделювання процесів акустичної дегазації, які підтверджують відсутність загальноприйнятих чітких уявлень про фізичну природу і механізми кавітаційних явищ та загального підходу до аналізу отриманих результатів. В плані розвитку досліджень в цьому напрямку в статті також наводяться результати обчислювального експерименту по коалесценції пульсуючих бульбашок, проведеного авторами на основі створеної ними раніше моделі динаміки одиничної бульбашки. В результаті теоретичного дослідження одержано нову, невідому раніше інформацію про силову взаємодію пульсуючих бульбашок різного розміру, що можна розглядати як певний внесок в розуміння механізмів акустичної дегазації.

Ключові слова: *акустична дегазація, газові мікро-бульбашки, моделювання, коалесценція*

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

Абрамова Н.М. 193, 202
Алтоіз Б.А. 63
Антошкіна О.О. 176

Баліка С. 142
Білий С.А. 8
Борисов В.О. 43
Бутенко О.Ф. 63
Герасимов О.І. 17
Глушков О.В. 165, 183
Гоженко Л.П. 227
Горліченко М.Г. 89
Гоцульський В.Я. 43
Грідяєв В.В. 193, 202
Гусельникова Н.О. 193

Дойков Д.М. 131
Дойков М.Д. 131
Дубровська Ю.В. 183

Желєзний В.П. 43

Іваницький Г.К. 227
Іванов М. О. 70, 212
Іванова І.В. 158
Ігнатенко Г.В. 158

Калінчак В.В. 70, 93
Квасницький Б.А. 43
Кіро С.А. 193, 202
Клепко В.В. 8
Козицький С.В. 32
Козін В.С. 116
Копійка О.К. 70, 93
Курятников В.В. 17

Лисенков Е.А. 8

Муратов Н.Н. 43

Недбайло А.Е. 227
Несін С.Д. 8

Опарін А.С. 102
Орловская С.Г. 124

Поліщук Д.Д. 89
Поповський О.Ю. 63

Радченко Н.Л. 227

Свинаренко А.А. 150, 165
Сидоров О.Е. 102
Сміщенко М.В. 150
Софронков О.Н. 183
Степаненко С.М. 165

Тимофієнко К. В. 212
Ткач Т.Б. 158

Флорко Т.О. 183
Фудулей Н.О. 55

Хецеліус О.Ю. 165, 176
Хлієв Н.О. 43
Хома Р.Є. 202
Хорольський О.В. 55

Целень Б.Я. 227

Черненко О. С. 70, 93, 212

Шевчук В.Г. 89, 102

NAME INDEX

Abramova N.N. 193, 202
Altoiz B.A. 63
Antoshkina O.A. 175

Balika S.D. 142
Bilyi S.A. 8
Borysov V. 43
Butenko A.F. 63

Chernenko A.S. 70, 93, 212

Doikov D.M. 131
Doikov M.D. 131
Dubrovskaya Y.V. 183

Florko T.A. 183
Fuduley N.O. 55

Gerasymov O.I. 17
Glushkov A.V. 165, 183
Gorlichenko M.G. 89
Gotsulski V. 43
Gozhenko L.P. 227
Gridyaev V.V. 193, 202

Huselnykova N.O. 193

Ignatenko A.V. 158
Ivanitsky G. K. 227
Ivanov M.O. 70, 212
Ivanova I.V. 158

Kalinchak V.V. 70, 93
Khetselius O.Yu. 165, 175
Khliiev N. 43
Khoma R.E. 202
Khorolskyi. O.V. 55
Kiro S.A. 193, 202
Klepko V.V. 8
Kopiyka O.K. 70, 93
Kozin V.S. 116
Kozytskyi S. V. 32
Kuriatnykov V.V. 17
Kvasnytskyi B. 43

Lysenkov E.A. 8

Muratov. N. 43

Nedbailo A.Ye. 227
Nesin S.D. 8
Nimych A.V. 89, 102

Oparin A.S. 102
Orlovska S.G. 124

Polishchuk D.D. 89
Popovskii A. Yu. 63

Radchenko N.L. 227

Shevchuk V.G. 89, 102
Sidorov A.E. 102
Smischenko M.V. 150
Sofronkov A.N. 183
Stepanenko S.N. 165
Svinarenko A.A. 150,
Svinarenko A.A. 165

Timofienko K.V. 212
Tkach T.B. 158
Tselen B.Ya. 227

Zhelezny V. 43

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ СТАТЕЙ

1. У науковому збірнику публікуються статті з оригінальними результатами наукових досліджень з тематики:

− випаровування, конденсація, коагуляція і електрична зарядка аерозолів, механізми їх утворення і переносу;

− горіння аеродисперсних систем;

− тепломасообмін і газодинамічні явища в дисперсних системах при фазових і хімічних перетвореннях;

− низькотемпературна плазма з конденсованою дисперсною фазою.

2. Статті з результатами досліджень, виконаними в організаціях, подаються з дозволом цієї організації на публікацію і супровідним листом. Рукопис підписується авторами (автором). На окремому листі необхідно вказати прізвище, ім'я, по батькові, місце роботи, посаду, контактні телефони і адреси (електронний і поштовий).

3. Текст статей представляється в двох екземплярах на українській, російській або англійській мові з двома анотаціями на двох (з трьох вказаних) мовах, відмінних від мови оригіналу статті і електронним файлом на електронну адресу редакції. Файл створюється в Word і повинен містити текст статті, анотацію і рисунки. Назва файлу утворюється від прізвища першого автора.

4. Статті проходять наукове рецензування. У разі негативної рецензії стаття присилається на доопрацювання або відхиляється.

Оформлення статті

Матеріал статті повинен бути викладений в такій послідовності:

1) номер *УДК;*

2) ініціали і прізвища авторів;

3) назва організації (й), що представляє (ють) статтю (якщо організацій більше, ніж одна, після прізвища кожного автора ставиться знак виноски (1, 2 і т. д.), а нижче указуються всі організації, назви міст, електронна пошта одного з авторів;

4) назва статті;

5) анотація;

6) текст статті;

7) література;

8) анотації на 2-х згаданих вище мовах, відмінних від мови оригіналу статті, з прізвищами і ініціалами авторів і назвою статті.

Об'єм статті, включаючи рисунки, літературу, анотації, не повинен перевищувати 10 сторінок тексту, надрукованого на комп'ютері через 1 інтервал (з розміром букв 14 pt). Поля: ліве − 20 мм, праве 20 мм, вверху 20 мм, внизу 20 мм. Назва статті, прізвища авторів і назва організацій друкуються буквами, розміром 14 pt з міжрядковою відстанню між УДК, назвою статті і прізвищами авторів 1.5 інтервалу.

Анотації: кожна публікація **не англійською мовою** супроводжується **анотацією англійською мовою** обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова. Кожна публікація **не українською мовою** супроводжується також **анотацією українською мовою** обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова.

Формули: Набираються шрифтом розміру 14 пунктів. Розміри формул однакові по всьому тексту. Слід уникати індексів у індексів і ступенів у ступенів. Застосовується скрізна нумерація формул: (1), (2) і так далі. Грецькі букви та позначення хімічних формул завжди прямі. Вектори і матриці набирати напівжирним прямим шрифтом (стрілка над вектором не використовується). Індекси (латинські букви) у фор-

мулах набираються курсивом, за винятком скорочень слів типу min, max, eff, а також нуля, які набирається прямим шрифтом. Прямим шрифтом набираються також функції, наприклад sin 2*x*, cos ω*t* і так далі.

Таблиці. Таблиці нумерують тільки в тому випадку, якщо їх більше однієї. Відступ до таблиці і після неї – 2 інтервали. При необхідності таблиці можуть мати заголовок і примітку.

Ілюстрації. Ілюстрації виконуються по ходу викладення тексту статті по мірі їх згадки в тексті в pcx 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 50х50 мм і не більше 100х100 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. А*сланов С.К., Копейка 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. *Калинчак В.В.* Тепломассообмен и кинетика химических реакций углеродной частицы с газами // Вісник Одеськ. держ. ун-ту. Сер.: фіз.-мат. науки. – 1999. – Т.4, вип..4. – С.12-16.
d. *Zatovsky A.V., Zvelindovsky A.V.* Hydrodynamic fluctuations of a liquid with anisotropic molecules // Physica A. – 2001. – V.298. – P. 237-254.

Тези:

1. *Стручаев А.И., Стручаев Н.И.* Оценка среднего размера жировых шариков гомогенизированного молока // Дисперсные системы. XX научная конференция стран СНГ, 23-27 сент. 2002 г., Одесса, Украина / Тез. докл. – Одесса: Астропринт, 2002. – С.252-253.
2. *Suslov A.V., Semenov K.I.* Interaction of high-temperature monodispersed metal particles with gases // Abstr. Of 14th Annual meeting of the American Association for aerosol research. – Pittsburgh, USA. – 1995. – P.37.

Анотація, передуюча тексту статті, пишеться на мові статті одним абзацом, розміром букв 12 pt, об'ємом 6−10 рядків. Анотації на інших мовах до тексту статті надаються після списку літератури. Анотаціям передують прізвища і ініціали авторів і назва статті. Після слова "АНОТАЦІЯ" або "SUMMARY" з абзаца друкується текст анотації.

RULES FOR AUTHORS

Focus and scope:

- evaporation, condensation, coagulation and electric charge of aerosols, mechanisms of their formation and transfer;
- combustion of aerodisperse systems;
- heat and mass transfer and gas-dynamic phenomena in dispersed systems with phase and chemical transformations;
- low-temperature plasma with condensed disperse phase

Material of the article should be presented in the following sequence:

1) UDC number;
2) the initials and surnames of the authors;
3) the name of the organization (s) presenting the article (if there are more than one organizations, each author's name is followed by a footnote (1, 2, etc.), and below all organizations, cities names, electronic mail from one of the authors;
4) the title of the article;
5) abstract;
6) text of the article;
7) references;
8) annotations in the two above-mentioned languages, other than the original language of the article, with the surnames and initials of the authors and the title of the article.

The size of the article, including drawings, literature, annotations, should not exceed 10 pages of text printed on the computer in 1 interval (with the size of letters14 pt). Fields: left -20 mm, right20 mm, top20 mm, below 20 mm. The title of the article, authors' surnames and the name of the organization are printed in letters of size 14 pts on the line spacing between the UDC, the title of the article and the names of the authors of the 1.5 interval.

Formulas: 14-point font size. The size of the formulas is the same throughout the text. Indices in indices and power in power should be avoided. The sequential numbering of the formulas must be (1), (2), and so on. Greek letters and chemical formula are always straightforward. Vectors and matrices are typed in half-bold (the arrow above the vector is not used). Indices (Latin letters) are arranged in italics in formulas, with the exception of the words min, max, eff, as well as zero, which are typed in plain text. Also, functions such as sin 2x, cos ωt and so on are also typed in direct font.

Tables. Tables are numbered only if thereis more than one. Indent to the table and after it - 2 intervals. If necessary, the table may have a title and a note.

Illustrations. Illustrations must be presented in the text of the paper as they are mentioned, in .pcx format or any common format. A corresponding signature must be printedunder the drawing. Inscriptions that impede the perception of anillustration, should be replaced by digital or letter symbols and transferred to the text of the article or the signature under the figure. All designations in the drawing must correspond to the designations in the text. The numbering of the curves in the figure is from the top

down, from left to right. The size of the drawing should be not less than 50x50 mm and not more than 100x100 mm.

References. After the text of the article, after 2 intervals, a list of references used in the article, in the language of the original according to the model, is printed:

Books:

1. *Бабий В.И., Куваев Ю.Ф.* Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 206с.

2. Основы практической теории горения: учебное пособие для вузов // *В.В, Померанцев, К.М. Арефьев, Д.Б. Ахметов и др*. // под ред. Померанцева. – Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 312с.

Articles:

1. *Асланов С.К., Копейка П.И.* Об особенностях моделей детонационного спина в различных горючих средах. // Физика аэродисперсных систем. – 1971. – Вып. 5. – С.92-100.

2. *Флорко А.В., Золотко А.Н., Каминская Н.В., Шевчук В.Г.* Спектральные исследования горения частицы магния // Физика горения и взрыва. – 1982. – Т.18, №1. – С.17-22.

3. *Калинчак В.В.* Тепломассообмен и кинетика химических реакций углеродной частицы с газами // ВісникОдеськ. держ. ун-ту. Сер.: фіз.-мат. науки. – 1999. – Т.4, вип..4. – С.12-16.

4. *Zatovsky A.V., Zvelindovsky A.V.* Hydrodynamic fluctuations of a liquid with anisotropic molecules // Physica A. – 2001. – V.298. – P. 237-254.

Abstracts:

1. *Стручаев А.И., Стручаев Н.И.* Оценка среднего размера жировых шариков гомогенизированного молока // Дисперсные системы. XX научная конференция стран СНГ, 23-27 сент.2002 г., Одесса, Украина / Тез. докл. – Одесса: Астропринт, 2002. – С.252-253.

2. *Suslov A.V., Semenov K.I.* Interaction of high-temperature monodispersed metal particles with gases // Abstr. Of 14th Annual meeting of the American Association for aerosol research. –Pittsburgh,USA. – 1995. – P.37.

Наукове видання

ФІЗИКА АЕРОДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Випуск 61

Науковий збірник

Українською та англійською мовами

Головний редактор **В.В. Калінчак**

Підписано до друку 22.12.2023. Формат 60x84/16.
Умов.-друк. арк. 11.39. Тираж 100 прим.
Зам. № 2728.

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