

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

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

**Фізика  
аеродисперсних  
систем**

**Physics  
of aerodisperse  
systems**

**ВИПУСК 63 VOLUME**

Науковий збірник

Collection of papers

*Засновано в 1969 р.*

*Founded in 1969*

Одеса  
ОНУ  
2025

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

Друкується згідно з рішенням вченої ради ОНУ.  
Протокол № 6 від 23 грудня 2025 р.

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

**Адреса редакційної колегії:**

вул. Пастера, 27, м. Одеса, 65082 Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, кафедра фізики та астрономії

Вебсайт: <http://fas.onu.edu.ua>

E-mail: [teplophys@onu.edu.ua](mailto:teplophys@onu.edu.ua), [svetor25@gmail.com](mailto:svetor25@gmail.com), [chernalex@ukr.net](mailto:chernalex@ukr.net)

UDC 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:*

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

The journal is published on the decision of the Academic Council of Odesa I. I. Mechnikov National University of 23 December 2025

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:***

27 Pastera St, Odesa, 65082, Ukraine

Odesa I. I. Mechnikov National University,

Department of Physics and Astronomy

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

E-mail: [tepophys@onu.edu.ua](mailto:tepophys@onu.edu.ua), [svetor25@gmail.com](mailto:svetor25@gmail.com), [chernalex@ukr.net](mailto:chernalex@ukr.net)

## ЗМІСТ

### ТЕПЛОФІЗИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

- Козицький С. В.* 8  
Нанопокриття для запобігання утворення крапель, корозії,  
змочування та обледеніння поверхні
- Чечко В. Є.* 23  
До проблеми використання моделі ідеального розчину у молекулярної  
фізиці.
- Тюрин О., Жуков С., Бекшаєв О.* 33  
Механізм хімічної сенсibiliзації при обробці киснем мікрочастин  
AgBrI, спектрально сенсibiliзованих аніонним барвником
- Лазаренко М. М., Забашта Ю. Ф., Вергун Л. Ю., Свечнікова О. С.* 43  
Зсувна пружність гелів та метод крутильних коливань
- Хлієва О. Я., Шестопалов К. О., Хлієв Н. О., Корнієвич С. Г.* 52  
Експериментальне дослідження розчинності фулерену C<sub>60</sub> у холодильних  
мастилах та розчинах вуглеводневих холодоагентів з мастилом
- Бошкова І. Л., Волгушева Н. В., Гречановський А. П., Крятов А. Г.,  
Кравченко Є. О.* 63  
Дослідження теплоакумулювальних властивостей цеолітів після  
мікрохвильової регенерації
- Лисенков Е. А., Стрюцький О. В.* 72  
Структура та електричні властивості антимікробних полімерних  
нанокомпозитів, наповнених вуглецевими нанотрубками та  
наночастинками срібла
- Січкара Т. Г., Рокицький М. О., Благодаренко Л. Ю.,  
Василенко С. Л., Шут А. М.* 82  
Дослідження кінетики процесу отвердження епоксидного полімеру  
механічними та теплофізичними методами

### ФІЗИКА ГОРІННЯ

- Калінчак В. В., Черненко О. С., Дунаєвська Н. І., Бонзик Д. Л.* 88  
Аналітичне дослідження концентрацій кисню займання та погасання  
сухих залишків (коксів) частинок вугілля різного ізоморфізму
- Орловська С. Г.* 98  
Вивчення кінетики випаровування та горіння крапель парафінового  
палива

*Агеев М. Д., Німич А. В., Шевчук В. Г., Копійка Б. О.* 107  
Синтез нанопорошків оксиду алюмінію в ламінарному дисперсному дифузійному факелі.

*Калінчак В. В., Черненко О. С., Дунаєвська Н. І., Бонзик Д. Л.* 113  
Вплив параметрів вдування на характеристики факельного горіння вугілля з високим вмістом летких

## **ЕЛЕКТРОФІЗИКА**

*Дойков Д. Н., Дойков М. Д.* 127  
Аналіз забруднення атмосфери аерозолями в умовах блискавок

*Полетаєв М. І.* 136  
Вплив іонізації в пиловому полум'ї частинок алюмінію на розподіл наночастинок  $Al_2O_3$  за розмірами

## **ТЕПЛОМАСООБМІН**

*Копійка О. К., Іванов М. О.* 149  
Випаровування поодиноких краплин ізопропанолу з домішками наночастинок  $Al_2O_3$

*Вергун Л. Ю., Британ А. В.* 156  
Вплив розчинених газів повітря на механізм передперехідного процесу в водних розчинах гідроксипропілметилцелюлози

*Гусейнова С. Ф., Волков О. І.* 163  
Газові та люмінесцентні сенсори на основі нанокристалів широкозонних напівпровідників

## **ГАЗОДИНАМІКА**

*Герасимов О. І., Курятников В. В.* 169  
Верифікація моделей динаміки масообмінних процесів в апаратах з вільною міжфазною границею сучасних технологій очищення повітря

## **ФІЗИКА АЕРОЗОЛІВ**

*Орловська С. Г.* 189  
Вивчення закономірностей росту оксидних структур на поверхні вольфраму при нагріванні

*Іменний покажчик* ..... 196  
*Правила для авторів*..... 198

## CONTENTS

### THERMAL PHYSICS OF DISPERSE SYSTEMS

- Kozytskyi S. V.* 8  
Nanocoatings to prevent droplet formation, corrosion, wetting and icing of surface
- Chechko V. E.* 23  
To the problem of using the ideal solution model in molecular physics
- Tyurin A. V., Zhukov S. A., Bekshaev A. Y.* 33  
Mechanism for the chemical oxygen-induced sensitization of AgBrI microcrystals spectrally sensitized with anionic dye
- Lazarenko M. M., Zabashta Yu. F., Vergun L. Yu., Svechnikova O. S.* 43  
Shear elasticity of gels and the method of torsional vibrations
- Khliyeva O., Shestopalov K., Khliiev N., Korniievych S.* 52  
Experimental study of the solubility of C<sub>60</sub> fullerene in refrigeration lubricants and in solutions of hydrocarbon refrigerants with lubricants
- Boshkova I. L., Volgusheva N. V., Hrechanovskyi A. P., Kriatov A. H., Kravchenko Ye. O.* 63  
Research on the heat storage properties of zeolites after microwave regeneration
- Lysenkov E. A., Striutskyi O. V.* 72  
Structure and electrical properties of antimicrobial polymer nanocomposites filled with carbon nanotubes and silver nanoparticles
- Sichkar T. G., Rokytskyi M. O., Blahodarenko L. Yu., Vasylenko S. L., Shut A. M.* 82  
Investigation of the kinetics of epoxy polymer curing using mechanical and thermophysical methods

### COMBUSTION PHYSICS

- Kalinchak V. V., Chernenko A. S., Dunayevska N. I., Bondzyk D. L.* 88  
Analytical study of the oxygen concentrations for ignition and extinction of dry residues (cokes) of coal particles with different isomorphism
- Orlovska S. G.* 98  
Study of the kinetics of evaporation and combustion of paraffin fuel droplets

<i>Ageev M. D., Nimych A. V., Shevchuk V. G., Kopyika B. O.</i>	107
Synthesis of aluminum oxide nanopowders in a laminar dispersed diffusion flame	
<i>Kalinchak V. V., Chernenko A. S., Dunayevska N. I., Bondzyk D. L.</i>	113
Influence of blowing parameters on the characteristics of coal flame combustion with high volatile matter content	
<b>ELECTROPHYSICS</b>	
<i>Doikov D. N., Doikov M. D.</i>	127
Analysis of atmospheric aerosol contamination under thunderstorm conditions	
<i>Poletaev N. I.</i>	136
Effect of ionization in an aluminum particle dust flame on the size distribution of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanoparticles	
<b>HEAT AND MASS TRANSFER</b>	
<i>Kopyika O. K., Ivanov M. O.</i>	149
Evaporation of individual isopropanol droplets containing Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanoparticle additives	
<i>Vergun L. Yu., Brytan A. V.</i>	156
Influence of dissolved air gases on the mechanism of the pre-transition process in aqueous solutions of hydroxypropyl methyl cellulose	
<i>Huseynova S. F., Volkov O. I.</i>	163
Gas and luminescent sensors based on wide-bandgap semiconductors Nanocrystals	
<b>GASODYNAMICS</b>	
<i>Gerasymov O. I., Kuriatnykov V. V.</i>	169
Verification of models of dynamics of mass transfer processes in devices with a free interfacial boundary of modern	
<b>AEROSOLS PHYSICS</b>	
<i>Orlovska S. G.</i>	189
Study of the patterns of growth of oxide structures on the surface of tungsten upon heating	
<i>Name index</i>	197
<i>Rules for authors</i>	200

УДК 532.7.620.3

**Козицький С. В.**

Національний університет “Одеська морська академія”

E-mail: [svkozytskyi@gmail.com](mailto:svkozytskyi@gmail.com)

ORCID: 0000-0002-1411-1479

## **Нанопокриття для запобігання утворення крапель, корозії, змочування та обледеніння поверхні**

*Утворення крапель  $H_2O$  у рідкому та твердому станах на поверхні руйнує поверхню та викликає корозію на поверхні металу, а використання покриттів запобігає цим процесам.*

*Ефективність покриття значно підвищується при використанні наноматеріалів. Наночастинки  $SiO_2$  (розміром  $\sim 20$  нм),  $TiO_2$  (розміром 5–10 нм) та вуглецеві нанотрубки, введені в покриття в кількості 3–5%, збільшують міцність покриття в кілька разів, час проникнення вологи на порядок, а термін служби покриття досягає 5 років.*

*Більш ефективним захистом від утворення крапель на поверхні є створення на ній супер гідрофобного стану. Великий кут змочування  $\theta > 150^\circ$  приводить до відштовхування води від поверхні та значного зниження адгезії. Аналіз формули змочування показує, що для досягнення супер гідрофобного стану необхідно мінімізувати ефективну взаємодію між молекулами твердого тіла та поверхні, тобто створити низько енергетичну поверхню.*

*Обговорюються базові моделі, а саме моделі Венцеля та Кассі-Бакстера, що враховують кут змочування води на твердих поверхнях, пов'язаний з впливом шорсткості поверхні на гідрофобність. Стабільний низько енергетичний стан відповідає моделі Кассі-Бакстера.*

*Такий стан з великими кутами змочування та низьким гістерезисом може бути реалізований за допомогою наноматеріалів, здатних формувати шорсткі мікро/нанорозмірні поверхні з кутами змочування  $160^\circ$ – $170^\circ$  та кутами кочення  $2^\circ$ – $5^\circ$ . Мікро/нанорозмірні поверхні мають перспективне застосування, оскільки вони здатні до самоочищення, захисту від корозії та мають антибіотичні властивості.*

*Мікро/нанорозмірні супер гідрофобні поверхні також виявляються ефективними для захисту від обледеніння, а також для видалення льоду з поверхонь під впливом сонячної радіації.*

**Ключові слова:** краплі води, супер гідрофобний стан, нанотехнології, змочування, обмерзання, видалення льоду.

При взаємодії насиченої пари з поверхнею за рахунок сил міжмолекулярної взаємодії волога може конденсуватися на поверхні, що приводить до утворення рідини на ній. Якщо сили взаємодії між молекулами рідини більші, ніж з її поверхнею, то площу поверхні рідини зменшується і утворюється крапля. В протилежному випадку утворена рідина розтікається по поверхні. Дія води приводить до руйнування поверхні і особливо шкідлива, коли поверхня утворена металами, тоді взаємодія металів з киснем і водою зумовлює корозію.

Для запобігання шкідливої дії крапель води та її розтікання по поверхні необхідно створити умови, коли краплі практично не взаємодіють з поверхнею, або покидають поверхню при найменшій зовнішній дії. Цього можна досягти, якщо

волога не проникає до поверхні, або коли утворюється найменший можливий контакт краплі з поверхнею.

**Постановка задачі.** Процеси зволоження та обледеніння поверхні приводить до значних економічних збитків. Наприклад, зменшення терміну придатності поверхні, втрати потужності у високовольтних мережах та вітрових турбінах, додаткової витрати палива на рух літаків та суден при обледеніння поверхні тощо. Тому протягом останніх десятиліть дослідники намагалися вдосконалити традиційні – механічні, фізичні та хімічні методи запобігання виникнення на поверхню тіл води у рідкому та твердому станах та усунення наслідків, до яких ці явища приводять [1, 2].

Запобігання утворенню води та льоду на поверхнях досягають шляхом створення покривних матеріалів, які гальмують проникнення вологи через покриття, або які мають гідрофобну природу. Тому дослідження по створенню більш ефективних покриттів та пошук нових методів захисту поверхні від зволоження є важливою проблемою.

**Особливості взаємодії води з поверхнею.** Міцна адгезія води до матеріалів зумовлена властивістю межі, де полярні молекули води взаємодіють з твердим тілом. Сили взаємодії зумовлені дією водневих зв'язків, силою Ван-дер-Ваальса та прямою електростатичною взаємодією. У випадку металічної поверхні енергія електростатичної взаємодії з молекулами води значно вища, ніж енергія хімічного зв'язку та сили Ван-дер-Ваальса [3].

Заряди на краплях води (льоду) індукують на поверхні заряд протилежного знаку, величина якого пов'язана з діелектричної проникністю поверхні наступним рівнянням [3]:

$$q^* = q (\varepsilon - 1) / (\varepsilon + 1), \quad (1)$$

де  $q^*$  – це заряд зображення, індукований зарядом  $q$  на поверхні, а  $\varepsilon$  – діелектрична проникність поверхні.

У випадку металічної поверхні згідно (1) індукований заряд  $q^*$  рівний за величиною заряду  $q$ , що зумовлює адгезію води (льоду) до металічної поверхні, адгезія до матеріалів з низькою діелектричною проникністю  $\varepsilon$  значно менша.

Коли молекула води попадає на поверхню, то сили взаємодії з сусідніми молекулами сприяють їх скупченню, що приводить до утворення зародку. Проведемо оцінку розміру критичного зародку води коли вода у рідкому та твердому станах. Критичний розмір зародка визначається за формулою [4]

$$r_{кр} = \frac{2\sigma T_k}{\eta \Delta T}. \quad (2)$$

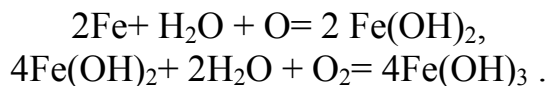
де  $\sigma$  – питома поверхнева енергія,  $\eta$  – теплота фазового переходу одиниці об'єму ( $\text{Дж}/\text{м}^3$ ),  $T_k$  – температура утворення фази,  $\Delta T$  – величина переохолодження.

Питома теплота пароутворення  $r = 2,3 \cdot 10^6 \text{ Дж}/\text{кг}$ , у форму (2) входить питома у розрахунку на одиницю об'єму, тому  $\eta = r \cdot \rho$ , де  $\rho = 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$  – густина води, тоді  $\eta_v = 2,3 \cdot 10^9 \text{ Дж}/\text{м}^3$ . Питома теплота плавлення льоду  $\lambda = 332 \text{ кДж}/\text{кг}$ , густина льоду  $\rho = 917 \text{ кг}/\text{м}^3$ , тоді  $\eta_l = \lambda \cdot \rho = 3,0 \cdot 10^8 \text{ Дж}/\text{м}^3$ .

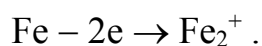
Для проведення оцінки критичного зародку беремо наступні значення:

$\sigma = 0,073 \text{ Н/м}$ ,  $T_k = 273 \text{ К}$ ,  $\Delta T = 1 \text{ К}$ , тоді для характерного критичного розміру крапель води на поверхні отримуємо величину  $0,03 \text{ мкм}$ , а для утворення критичного зародку льоду – характерне значення  $0,15 \text{ мкм}$ . Усі зародки з розміром  $r < r_{кр}$  нестійкі і зникають, а всі зародки з  $r > r_{кр}$  будуть надалі зростати до розміру поки взаємодія з оточенням не приведе до термодинамічної рівноваги.

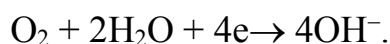
**Корозія металів та сплавів.** Хімічна корозія заліза проходить за реакціями [5]



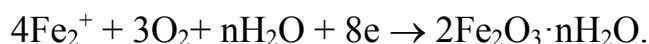
Крім хімічної корозії відбувається електрохімічна корозія. Ділянка поверхні металу під краплиною води, куди доступ кисню дуже обмежений, є анодом і там проходить окиснення



Електрони прямують до ділянок, які знаходяться на периферії краплини, куди кисень поступає без перешкод – це катодні ділянки, там проходить відновлення



Туди ж від анода дифундують і катіони  $\text{Fe}_2^+$ , які беруть участь в утворенні іржі



Особливо сильно піддаються хімічній корозії металоконструкції, що знаходяться постійно у воді.

**Застосування наноматеріалів для запобігання корозії.** Найпоширенішим методом захисту металів від корозії є фарбування. Низька вартість, простота застосування, можливості сполучення з іншими методами захисту робить цей метод перспективним.

Завдяки нанотехнологіям [6] можна отримати покриття, які захищають поверхню металів набагато краще, ніж ті методи захисту від корозії, що застосовувалися раніше. Такі лакофарбні матеріали передбачають невеликий вміст добавок в рецептурному складі, що містять нанофазу.

Завантаження наночастинок (НЧ)  $\text{SiO}_2$  ( $\sim 20 \text{ нм}$ ) у фарбу [7] збільшує її міцність, оскільки поверхневі атоми НЧ збільшують зчеплення між молекулами. НЧ  $\text{SiO}_2$  (3-6% по масі від фарби) збільшують на порядок час проникнення води і кисню через покриття до поверхні металу. Присутність НЧ підвищує стійкість до подряпин і стирання покриття та збільшує у двічі час придатності покриття.

Додавання 3% (по масі) НЧ  $\text{TiO}_2$  (розміром 5-10 нм) до поліакрилового ґрунту покращує його антикорозійні властивості [8] та збільшує термін придатності покриття до 5 років.

ВНТ мають високу міцність на розрив і модуль Юнга на порядок більший, ніж у сталі. Шляхом завантаження 0,7% (по масі) ВНТ у фарбу отримане антикорозійних покриття [9], яке демонструє значне покращення ударостійкості та збільшило міцність покриття на розрив.

Особлива ефективність покриття з включенням НЧ зумовлена тим що їх фізичні та хімічні властивості суттєво відрізняються від відповідних для традиційних матеріалів [10]. Наноматеріали (НМ) характеризуються підвищеною твердістю в 2–7 разів, межею міцності в 1,5–8 разів, межею плинності в 2–3 рази у порівнянні з традиційними матеріалами [11]. Надлишкова поверхнева енергія НЧ збільшує їх хімічну активність та коефіцієнт дифузії [12]. Така відмінність у поведінці НЧ зумовлені розмірними ефектами та особливостями їх квантово-механічної поведінки [4].

Антикорозійні покриття з використанням НЧ за рахунок їх нерівноважного стану [13] проявляють *самоорганізацію* – самостійно заліковують (ремонтують) мікроскопічні тріщини на поверхні плівки, нанесеної на металічну поверхню. Це значно поліпшує ефективність захисного шару [14].

**Поверхневі явища.** Розглянемо явища, які виникають на межі рідини з газом при термодинамічній рівновазі. Якщо навколо молекули у внутрішній шарі провести сферу радіусом молекулярної взаємодії то рівнодіюча сил  $F = 0$  (рис. 1). Інша ситуація для молекули, що знаходиться на поверхні, вона буде взаємодіяти з молекулами всередині рідини та з молекулами газу. При температурах далеких від критичної рівнодіюча сил для поверхневих молекул  $F \neq 0$  (рис.1) і напрямлена *в середину рідини*.

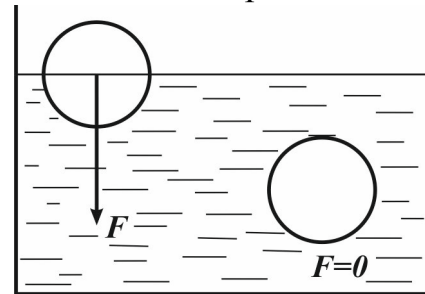


Рис.1. Міжмолекулярні сили біля поверхні та в її об'ємі

Якщо молекула рідини в результаті хаотичного руху переходить з глибини в поверхневий шар, то ця рівнодійна сила буде здійснювати роботу в процесі переміщення молекули через поверхневий шар до межі поверхні. Ця робота  $A$  йде на збільшення вільної поверхневої енергії Гіббса  $\Delta G$  [15]

$$A = G = (E_S - E_V) \cdot N \quad (3)$$

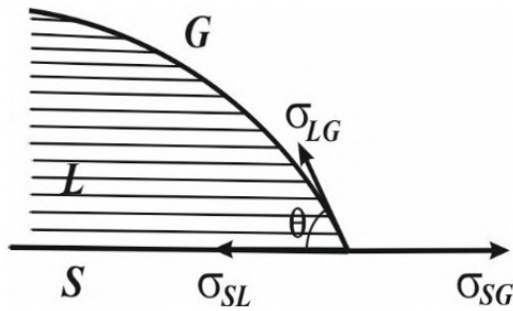
де  $E_S$  — вільна енергія молекули рідини на поверхні,  $E_V$  — вільна енергія молекули рідини в об'ємі,  $N$  — кількість молекул, які утворюють поверхневий шар. Отже, молекули поверхневого шару мають надлишок енергії у порівнянні з молекулами, які містяться у внутрішніх шарах рідини. Цей надлишок енергії називається *поверхневою енергією*.

Робота ізотермічного утворення одиниці поверхні визначає питому поверхневу енергію і називається *коефіцієнтом поверхневого натягу*  $\sigma$  даної рідини на межі з другою фазою

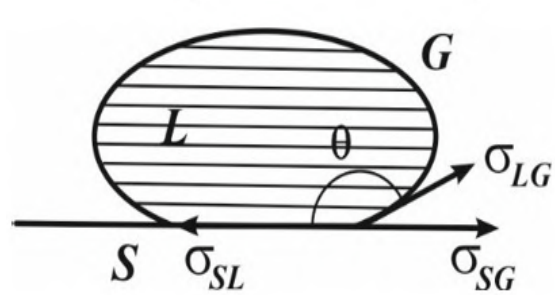
$$\sigma = \frac{\Delta G}{\Delta S} = (E_S - E_V) \cdot N / \Delta S \quad (4)$$

де  $\Delta S$  – площа утвореного поверхневого шару рідини.

Коефіцієнт поверхневого натягу залежить як від властивостей самої рідини, так і від властивостей тіла, яке межує з рідиною по даній поверхні. Якщо *зменшувати* силу взаємодії молекул рідини з оточенням, наприклад, зменшенням температури (рис.1), то зростає рівнодійна сила  $F$ , що діє на поверхневу молекулу, тобто *зростає* коефіцієнт поверхневого натягу  $\sigma$ .



**Рис. 2.** Поверхневі явища на межі рідини та твердого тіла, випадок змочування рідиною



**Рис.3.** Поверхневі явища на межі рідини та твердого тіла, випадок незмочування рідиною

Поверхневий натяг існує на межі всіх агрегатних станів оскільки молекули рідини L (Liquid), твердого тіла S (Solid), газу G (Gas) (або повітря) взаємодіють між собою всередині об'єму та на межі дотику.

Величина сили поверхневого натягу  $F_l$ , що діє по лінії контакту на поверхні рідини визначається за формулою

$$F_l = \sigma \cdot l, \quad (5)$$

де  $l$  – довжина лінії контакту.

Розглянемо краплю рідини, яка знаходиться на поверхні твердого тіла, а над ними знаходиться газ (рис. 2). Сили поверхневого натягу, що діють **на одиницю довжини краплі** по периметру у кожній її точці, згідно рівнянню (5), дорівнюють величинам відповідних поверхневих натягів. У кожній точці периметра краплі зустрічаються три сили поверхневого натягу (рис.2):  $\sigma_{SL}$  – на границі тверде тіло – рідина,  $\sigma_{SG}$  – на границі тверде тіло – газ та  $\sigma_{LG}$  – на границі рідина – газ. Поверхня рідини біля поверхні твердого тіла викривлена та утворює кут  $\theta$ , який проведений з точки периметру краплі по дотичній до її поверхні, називають **крайовим кутом змочування**.

Сили поверхневого натягу  $\sigma_{SL}$  та  $\sigma_{LG}$  намагаються стягнути краплю, а сила  $\sigma_{SG}$  – її розтягнути (рис. 2). Умова рівноваги каплі описується рівнянням Юнга [16]

$$\sigma_{SL} + \sigma_{LG} \cos \theta = \sigma_{SG}. \quad (6)$$

Звідки міра змочування визначається крайовим кутом  $\theta$

$$\cos \theta = (\sigma_{SG} - \sigma_{SL}) / \sigma_{LG}, \quad (7)$$

який характеризує ступінь взаємодії рідини з твердою поверхнею та газом. В залежності від значень кута змочування поверхонь водою можливі два випадки. При  $\sigma_{SG} > \sigma_{SL}$  кут  $\theta < \pi/2$ , у цьому випадку поверхня твердого тіла  $S$  є **гідрофільною** і рідина  $L$  змочує тверде тіло  $S$  (рис. 2).

Коли  $\sigma_{SL} > \sigma_{SG}$  кут  $\theta > \pi/2$  (рис.3), у цьому випадку поверхня твердого тіла  $S$  є **гідрофобною** і рідина  $L$  не змочує тверде тіло  $S$  і тоді крапля відштовхується від поверхні.

Гідрофобні поверхні, для яких значення кута змочування  $\theta \sim 150^\circ - 170^\circ$  називаються **супер гідрофобними (СГ)**.

Формування *крапель* є прямим наслідком поверхневого натягу. Рідина намагається мінімізувати свою поверхню, тому дрібні краплі рідини на СГ поверхні набувають форми близької до сферичної з врахувати дії сили гравітації.

Аналіз формули (7) свідчить, що для досягнення на поверхні СГ стану необхідно максимально збільшити коефіцієнт поверхневого натягу між твердим тілом та рідиною  $\sigma_{SL}$ , тобто максимально зменшити взаємодію між твердим тілом та рідною – *створити на тілі низько енергетичну поверхню*.

Покриття поверхні традиційним матеріалом з низькою діелектричною проникністю значно зменшує електростатичну взаємодію, а тому адгезію молекул води, однак, таким способом досягти СГ стану не вдається. Необхідний пошук суттєвого зменшення взаємодію краплі з поверхнею.

**Умови існування супер гідрофобного стану.** Створені природою механізми досягнення високих показників відштовхування води вказали на шляхи пошуку методів отримання поверхонь, які виявляють СГ властивості. Так поверхня листя лотоса (рис. 4) володіє СГ та самоочисними властивостям. Так званий «ефект лотоса» зумовлений наявністю шорсткої мікро/наноструктури поверхні у вигляді «шипів» з характерним розміром  $\sim 1$  мкм (рис. 4). «Шипи» покриті восковим матеріалом, який має низьку поверхневу енергію, що зумовлює СГ стан поверхні з крайовим кутом змочування більше  $150^\circ$  [17]. СГ поверхні у природі не обмежуються лише листям лотоса, кілька інших рослин, тварин і комах мають СГ властивості.

Дослідженнями [18] було з'ясовано, що причина СГ стану поверхні визначається двома важливими факторами: оптимізованою шорсткістю поверхні, що дозволяє великій кількості повітря затримуватися між зазорами мікро/наноструктури та низькою поверхневою енергією поверхні.

СГ наноструктуровані поверхні можуть відігравати важливу роль у зменшенні адгезії води (рис.5), снігу та льоду до поверхонь, що разом з антикорозійними ефектами може привести до важливих застосувань, таких як покриття для кабелів, ізоляторів, крил літаків та вітрових генераторів, корпусів кораблів, скляних конструкцій, лобового скла тощо.



Рис.4. Зображення поверхні листка лотоса у растровому електронному мікроскопі,  $\times 1500$

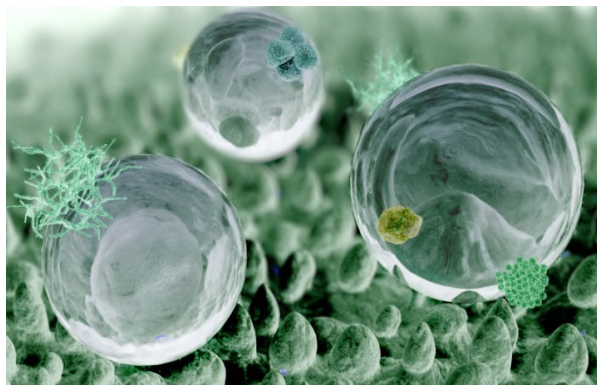
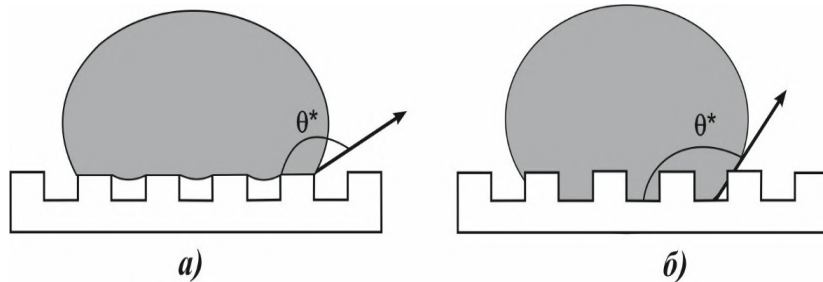
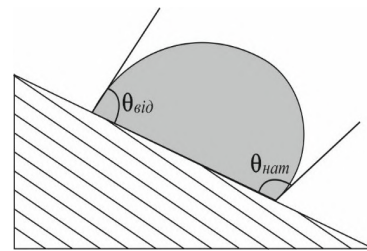


Рис. 5. Супергідрофобна поверхня



**Рис. 6.** Моделі змочування текстурованих поверхонь: а) модель Касі-Бакстера; б) модель Венцеля



**Рис. 7.** Крайові кути натікання  $\theta_{\text{нат}}$  та відтікання  $\theta_{\text{від}}$

**Пояснення механізму супергідрофобності.** Для пояснення змочування шорсткої поверхні використовують просту модель чергування регулярних виступів. При цьому можливі [19] два принципово різних механізми змочування: коли повітря заповнює мікро нерівності, а рідина покриває лише частину текстурованої поверхні (рис. 6, а) – це модель Касі-Бакстера, та коли рідина заповнює усю текстуровану поверхню, включаючи нерівності (рис. 6, б) – це модель Венцеля. Реалізація того чи іншого механізму змочування залежить від ряду факторів: структури поверхні; поверхневого натягу рідини, що її змочує; поверхневого натягу матеріалу, що утворює підкладку; тощо.

У моделі змочування Касі-Бакстера крапля рідини контактує лише з частиною поверхні твердого тіла і не проникає у нерівності, які заповнені повітрям (рис. 6, а). За рахунок зменшення взаємодії з поверхнею зменшується площа контакту поверхня матеріалу–рідина та збільшується площа контакту повітря–рідина, що призводить до збільшення кута змочування  $\theta^*$  (рис. 6, а). Рівняння для крайового кута змочування, яке описує цей випадок, має наступний вид [19]

$$\cos \theta^* = f_1 \cdot \cos \theta_1 + f_2 \cdot \cos \theta_2 \quad (8)$$

де  $\theta^*$  – кут змочування рідиною структурованої поверхні,  $\theta_1$  – кут змочування рідиною аналогічної плоскої поверхні,  $\theta_2$  – кут змочування рідиною газоподібної фази,  $f_1$  і  $f_2$  – частки площі взаємодії тверде тіло – рідина та газ – рідина відповідно, сума цих часток дорівнює одиниці.

Враховуючи, що  $f_2 = 1 - f_1$ , а кут змочування газоподібної фази рідиною  $\theta_2 = 180^\circ$ , тоді з (8) одержуємо рівняння для моделі Касі-Бакстера:

$$\cos \theta^* = f_1 (1 + \cos \theta_1) - 1. \quad (9)$$

Модель Венцеля є окремим випадком моделі Касі-Бакстера, коли крапля рідини контактує з усією поверхнею структури та виражається наступним рівнянням

$$\cos \theta^* = k \cdot \cos \theta_1, \quad (10)$$

де  $k$  – фактор шорсткості поверхні:  $k = S / S_{np}$ , де  $S$  – справжня площа поверхні структури;  $S_{np}$  – площа проекції структури.

Рівняння (9) – (10) добре підходить для опису взаємодії рідина – тверде тіло для природних СГ поверхонь [20]. Однак у дослідженні [21] зазначено, що ці рі-

вняння описують обидві моделі змочування поверхні лише у випадку, якщо розмір краплі суттєво перевищує розміри шорсткості поверхні (рис. 5).

Як показано в дослідженні [18], високе значення кута змочування саме по собі не є гарантією хороших водовідштовхувальних властивостей. Існує ряд СГ поверхонь, з яких, при високих значеннях кута змочування водою, рідина не скочується при нахилі поверхні. Для опису водовідштовхувальних властивостей часто використовують значення гістерезису кута змочування  $H$ , який є різницею значень кута натікання  $\theta_{нат}$  та кута відтікання  $\theta_{від}$  рідини на похилій поверхні (рис. 7)

$$H = \theta_{нат} - \theta_{від} . \quad (11)$$

При великому значенні гістерезису кута змочування  $H$  крапля не може відірватися, навіть якщо кут змочування показує значення, яке відповідає СГ стану поверхні.

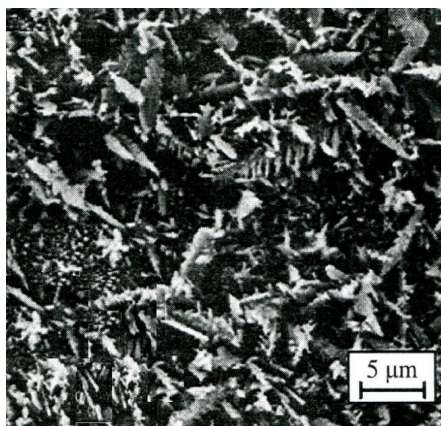
Величина  $H$  залежить від шорсткості поверхні [22]. При виникненні шорсткості поверхні під дією сил тяжіння та капілярного тиску Лапласа крапля може проникати в глиб текстури, змочуючи всю поверхню, тобто реалізується стан змочування Венцеля. Подальше збільшення шорсткості приводить спочатку до зростання величини  $H$ , бо збільшується площа поверхні, що змочує вода, а потім то різкого зменшення величини  $H$  у 10–20 разів. Стрибок  $H$  зумовлений переходом зі стану Венцеля до стану Касі-Бакстера [23].

Отже, для створення СГ поверхні з низьким кутом скошування води необхідно досягти стійкого енергетичного стану Касі-Бакстера на ній. Досягнення такого стану залежить від форми покриття поверхні; поверхневого натягу рідини, що змочує; поверхневої енергії матеріалу, що утворює підкладку; температури змочування, часу змочування тощо.

**Наноматеріали – ефективний метод отримання СГ поверхонь.** Як з'ясовано, СГ поверхня повинна мати мікро/нанорозмірну шорсткість та низьку поверхневу енергію. Способи підготовки СГ поверхонь можна загалом розділити на підходи «зверху вниз» та «знизу вгору». Підходи «зверху вниз» охоплюють літографічні та шаблонні методи [24], а також плазмову обробку матеріалу, щоб створити на ньому мікро/наноструктуровану поверхню. Підходи «знизу вгору» [25] включають переважно само складання та само організацію атомів чи молекул, що створює на поверхні наноструктуровану поверхню, це – хімічне осадження з ванни, фізичне осадження з парової фази та електрохімічне осадження. Наведемо приклади отримання СГ поверхонь обома підходами.

Прокатні листи алюмінієвого сплаву (АА6061) травили 14,8 мас.% соляною кислотою протягом різного часу від 1 до 5 хвилин. Протравлені чисті зразки висушували та додатково покривали надтонкими тефлоновими плівками методом радіочастотного напилення. Утворені нанорозмірні ямки травлення ефективно змінюють морфологію поверхні на якій кут змочування сягав значення  $\theta = 164^\circ \pm 3^\circ$ , а кут гістерезису  $\alpha = 2.5^\circ \pm 1.5^\circ$  [19].

У випадку однорідного розподілу агрегованих у фарбу НЧ  $\text{SiO}_2$  з діаметром 20 нм на покритій фарбою поверхні утворювалася плівка з характерними масштабами шорсткості 40–80 нм [20]. Для гідрофобізації отриманої текстури



**Рис. 8.** Супергідрофобна поверхня утворена нанострижнями ZnO з поперечним розміром  $\sim 20$  нм



**Рис. 9.** Самоочищення ілюмінаторів навігаційного містка судна

на поверхню наносили полімерну плівку фтор-алкіл-ефірів. Так вдавалося досягти СГ стану плівки з крайовим кутом змочування  $\theta = 170^\circ$  та кутом скочування  $\alpha < 5^\circ$ .

На очищених ультразвуком кремнієвих підкладках шляхом осадження в хімічній ванні вирощували наноплівку ZnO [27], а потім сушили протягом кількох годин та пасивували шляхом 30-хвилинного занурення в розчин стеаринової кислоти в ацетоні. На рис. 8 відображена СГ поверхня у емісійному скануючому електронному мікроскопі, яка утворена стрижнями ZnO з характерним поперечним розміром  $\sim 20$  нм. Крайовий кут змочування СГ поверхні  $\theta \sim 173^\circ$  та гістерезис кутів  $H \sim 1,5^\circ$ .

Шляхом розпилення або занурення поверхні у водний розчин НЧ  $\text{TiO}_2$  розміром 18 - 21 нм при нормальній температурі і після висихання протягом 10–20 хвилин на скляній та металічній поверхні утворюється [27] нанорозмірна плівка на основі  $\text{TiO}_2$ . Поверхня стає водонепроникною та гідрофобною з крайовим кутом  $\theta > 150^\circ$

На поверхню металу чи скла методом осадження наносили тонкий шар товщиною менше 100 нм НЧ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з характерним розміром 16 нм [26]. Нанесений шар, робить поверхню СГ з крайовим кутом змочування  $\theta = 169^\circ \pm 2^\circ$  та кутом скочування  $\alpha < 5^\circ$ . Покрита поверхня, набуває властивості самоочищення, має високу стійкість до тертя і придатна протягом 5 років [26]. Крім того, такий шар водонепроникний та стійкий до корозії і органічного та неорганічного обростання.

**Застосування супергідрофобних матеріалів.** Здатність до самоочищення є однією з найбільш очікуваних властивостей СГ поверхонь та найпривабливішою для практичного застосування.

Зазвичай на склі або інших неорганічних матеріалах вода має контактний кут, що коливається від 30-40 градусів. На таких поверхнях легко формуються краплі, що погано ковзають, і в процесі висихання води на поверхні абсорбується і формується шар пилу. Наприклад, ілюмінатори навігаційного містка (рис.9)

стають каламутними і погіршують огляд. Здатність СГ матеріалів до самоочищення вирішує цю проблему оптимально. Покриті НЧ  $Al_2O_3$  поверхні ілюмінаторів стають СГ і запобігають прилипанню краплі води [28]. При найменшому нахилі поверхні до горизонту ( $\alpha < 5^\circ$ ) вода скочується з неї, захоплюючи при цьому частинки пилу і бруду, не залишаючи слідів від забруднень (рис.9).

Мінімізуючи накопичення бруду СГ поверхні сприяють довговічності та ефективності матеріалів і конструкцій, тому знаходять застосування для очищення поверхні та для захисту від корозії і забруднення, наприклад, для очищення поверхні покриття хмарочосів, тощо.

**Здатність до самовідновлення, захисту від корозії та антибіотичні властивості.** Нанотехнологія створює нанопокриття, які можуть самостійно заліковувати (ремонтувати) мікро тріщини [21, 29], що значно поліпшує ефективність захисного шару від впливу навколишнього середовища. СГ поверхні, просочені мастильними матеріалами [29], привертають великий інтерес завдяки своїм унікальним властивостям самовідновлення, низьким кутам ковзання, покращеною теплопередачою, антикорозійними та клітино відштовхувальними властивостями.

**Захист від обледеніння.** При наявності у повітрі переохолоджених крапель води виникає сублімація водяної пари на поверхні – обледеніння, інтенсивність якого найбільша в інтервалі температур  $0^\circ C - 10^\circ C$ . Ожеледь може пошкоджувати лінії електропередачі, остійність вітрових генераторів тощо і приводить до значних економічних втрат. Для вирішення цієї проблеми в останні роки були запропоновані СГ покриття [30], які мають високу ефективність у порівнянні з традиційними способами захисту від обледеніння.

Розглянемо замерзання крапель води на твердій поверхні і пояснимо перевагу застосування СГ матеріалів. В роботі [31] наведено рівняння для вільної енергії Гіббса  $\Delta G$  утворення зародків нової фази краплі води радіусом  $r$ , яка утворює з поверхнею кут змочування  $\theta$

$$\Delta G = \frac{\pi r^2 \sigma_{LG}}{3} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) . \quad (12)$$

Таким чином, чим більше значення кута  $\theta$  (коли  $\theta > 90^\circ$ ), тим більше значення  $\Delta G$  і, отже, тим більший енергетичний бар'єр і краща ефективність захисту від обледеніння.

Закон збереження енергії при утворенні зародку дає

$$W + mL + m\lambda = (q_k + q_r + Q) \cdot t \quad (13)$$

де  $W$  – кінетична енергія краплі, що вдаряється об поверхню,  $m$  – маса краплі,  $L$  – питома теплота пароутворення,  $\lambda$  – питома теплота плавлення льоду,  $q_k$  – конвективний теплообмін між контактною поверхнею краплі та навколишнім середовищем,  $q_r$  – радіаційний теплообмін між поверхнею краплі та навколишнім середовищем,  $Q$  – теплообмін між краплею та поверхнею,  $t$  – час замерзання краплі.

Тепло, що виділяється краплею води в процесі замерзання

$$Q = (T_W - T_a)/R, \quad (14)$$

де  $T_W$  – внутрішня температура краплі під час замерзання,  $T_a$  – температура навколишнього середовища,  $R$  – тепловий опір між краплею та поверхнею, який

розраховуємо за формулою [32]

$$R = \frac{\alpha X}{2S\lambda_i} + \frac{\alpha(1-X_i)}{2S\lambda_s}, \quad (15)$$

де  $\lambda_i$  – теплопровідність льоду,  $\lambda_s$  – теплопровідність поверхні,  $X_i$  – фактор впливу теплопровідності льоду,  $\alpha$  – коефіцієнт тепловіддачі між краплею води та поверхнею,  $S$  – площа контакту краплі води з поверхнею.

Час  $t$  від початку фазового переходу краплі води до повного формування краплі твердого льоду описується формулою [32]

$$t = \frac{\rho LV}{Sk(T_m - T_s)}, \quad (16)$$

де  $\rho$  – густина води,  $V$  – об'єм краплі води,  $k$  – коефіцієнт тепловіддачі,  $T_m$  – рівноважна температура замерзання,  $T_s$  – температура поверхні.

Аналіз формул (15) та (16) вказують на два фактори, які пояснюють перевагу СГ матеріалів у порівнянні з традиційними:

- чим менша теплопровідність  $\lambda_s$  поверхні, тим більший тепловий опір  $R$  між краплею та поверхнею;
- чим менша площа  $S$  зіткнення краплі з поверхнею, тим більший час  $t$  замерзання краплі.

Краплі води на СГ поверхні мають тенденцію переходити зі стану Касі-Бакстера до стану Венцеля, тому існування стабільного стану Касі-Бакстера на поверхні є важливим фактором для ефективного захисту від обледеніння [33].

Отже, СГ покриття у стані Касі-Бакстера є перспективними для ефективного захисту від обледеніння, оскільки можуть ефективно затримувати утворення льоду та зменшувати міцність адгезії льоду завдяки високому куту змочування та низькому куту ковзання  $i$ , як наслідок, зменшеній площі контакту між твердою поверхнею та рідиною.

У повідомленні [34] досліджено вплив мікроструктури СГ поверхонь на міцність зчеплення льоду за робочої температури –  $6^\circ\text{C}$ . СГ поверхні були отримані шляхом створення структури мікро/нанорозмірних отворів на поверхні алюмінію після обробки фтор-алкіл-силаном з низькою поверхневою енергією. Порівняно з оголеною алюмінієвою поверхнею, мікроструктура отриманих СГ поверхонь зменшила міцність зчеплення з льодом в 163,8 разів. Отримана СГ поверхня мала кут змочування більше  $150^\circ$  і кути ковзання води менше  $8,2^\circ$  навіть при робочій температурі –  $6^\circ\text{C}$ .

Низька механічна міцність СГ покриттів серйозно перешкоджає їх застосуванню у засобах захисту від обледеніння та видалення льоду. У роботі [35] розробили СГ плівку перфтородецильованої графенової нанострічки (FDO-GNR), яка має високу міцність та запобігає замерзанню води, що надходить до СГ поверхні при  $-14^\circ\text{C}$ .

Другою проблемою є боротьба з наслідками обледеніння є пошук таких СГ матеріалів, які можуть не лише затримувати утворення льоду, але можуть повністю запобігти його існуванню на поверхні. Впровадження ВНТ у нано покриття привело до створення фото термічних НМ. Теплопровідність ВНТ довжиною 2,6 мкм і діаметром 1,7 нм при кімнатній температурі майже -  $3500 \text{ Вт/мК}^{-1}$  [36], що значно більше ніж у алмазу. Шляхом перетворення сонячної енергії в тепло, яке

поширюючись по ВНТ, збільшується температура СГ поверхні покриттів і таким чином ще більше відстрочується або навіть запобігається обмерзанню та прискорюється розморожування.

Автори [31] розробили фото термічні СГ покриття з пасивним захистом від обледеніння та з функціями активного розморожування. У поєднанні з низькою теплопровідністю, розроблене покриття виявляє чудові характеристики проти обледеніння – відсутність замерзання протягом принаймні 150 хвилин при температурі  $-5^{\circ}\text{C}$  і швидке розморожування за 12,7 хвилин за рахунок ефективного використання природного сонячного світла.

СГ покриття, яке виготовлене [37] на основі полімеру з додаванням НЧ  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiC}$  та ВНТ демонструє чудову СГ із крайовим кутом до  $162^{\circ}$ , кутом скошування лише  $4,2^{\circ}$ , а значення сили адгезії мікро крапель становить  $\sim 16,8 \pm 0,6$  мкН. Крім того, завдяки чудовим водовідштовхувальним властивостям і фототермічному ефекту покриття демонструвало добрі властивості пасивного захисту від обледеніння та ефективного захисту від обмерзання. Покриття також демонструє чудові властивості самоочищення на повітрі, з чудовою механічною міцністю, самовідновленням і довгостроковим захистом від корозії.

Фото термічний шар НЧ  $\text{CuO}$  був виготовлений [38] за допомогою методів хімічного осадження та травлення. Потім шар просочували стеариновою кислотою і твердим парафіновим воском для створення СГ стану з крайовим кутом  $154,1^{\circ}$  і кутом ковзання  $6,8^{\circ}$ . Отримані СГ поверхні показують хороші властивості проти обледеніння та розморожування: під впливом імітованого світлового опромінення температура поверхні покриття підвищується до  $80^{\circ}\text{C}$  протягом 12 хвилин, при температурі  $-15^{\circ}\text{C}$  лід на поверхні не утворюється.

**Висновки.** Розглянута проблема зволоження поверхні та пошук можливого рішення негативних наслідків. Вирішення зазначених проблем вирішується створенням супер гідрофобного стану на поверхні, який виникає при досягненні стану змочування Кассі-Бакстера. Найбільш ефективний спосіб досягнення необхідної шорсткості поверхні для отримання такого стану поверхні є використання наноматеріалів. Розроблені СГ покриття мають кути змочування  $160^{\circ}$ – $170^{\circ}$  та гістерезис кутів змочування  $1^{\circ}$ – $5^{\circ}$ , що забезпечує самоочищення поверхні та запобігання корозії на ній. Крім того, розроблені СГ покриття, активно захищають поверхні від обледеніння та розморожування за рахунок природного сонячного випромінювання.

#### Література:

1. Bergman T.L., Lavine A.S. *at all* Fundamentals of heat and mass transfer, 6th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2007. – 1072 p
2. П.І.Стосєв, С.В. Литовченко, І.О.Гірка, В.Т.Грищина Хімічна корозія та захист металів : навчальний посібник / ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2019. – 216 с.
3. Peng S. and Petrenko V. F. Reduction of ice adhesion to metal by using self-assembling monolayers // Can. J. Phys. 81, 387 (2003) doi.org/10.1139/p03-014)
4. Kozyskyi S. V., Kiriian S. V. Properties and behavior of nanoparticles // Фізика аеродисперсних систем. – 2022. – №44. – С. 17–30. DOI: 10.18524/0367-

1631.2022.60.265983

5. Матеріали сучасної техніки та захист від руйнування : навчальний посібник / Ю. В. Борисенко. – К. : КНУТД, 2016. – 111 с.

6. Kumar Phany. Principles of Nanotechnology /2Nd. Edish, Scitech Publications, 2020. – 115 p]

7. Raghul K. S., Logesh M., Kisshore R. K., Ramanan, P. M., Muralitharan G. Mechanical Behaviour of Sisal Palm Glass Fiber Reinforced Composite with Addition of Nano Silica. Mater. Today Proc. – 2021. – 37 (Part 2). – 1427–1431. DOI: 10.1016/j.mat pr. 2020.07.063

8. Gaiotti M., Rizzo C. M. Recent Industrial Developments of Marine Composites Limit States and Design Approaches on Strength // J. Mar. Sci. Appl. – 2020. – 19(4), p. 553–566. DOI:10.1007/s11804-020-00171-1

9. Dustebek, J., Kandemir-Cavas, C., Nitodas, S. F., and Cavas, L. Effects of Carbon Nanotubes on the Mechanical Strength of Self-Polishing Paints // Prog. Org. Coat. – 2016. – 98. – 18–27. doi:10.1016/j.porgcoat.2016.04.020

10. Козицький С. В., Кіріян С. В. Застосування наночастинок для збільшення ефективності суднових механізмів// Суднові енергетичні установки: Науково-технічний збірник. Вип. 46, 2023. с.53-66 doi:10.31653/smf46.2023. 53-66.

11. Козицький С. В., Кіріян С. В. Властивості наноструктурованих матеріалів // Суднові енергетичні установки: Науково-технічний збірник. – 2022. – Вип. 45. – С.124-135. DOI: 10.31653/smf45.2022. 124-135.

12. Козицький С.В. Застосування наноматеріалів для збільшення надійності та ресурсу суднових установок // Суднові енергетичні установки: Науково-технічний збірник. – 2024. – Вип. 48. – С.31-45 DOI: 10.31653/smf48.2024.31- 45

13. Kozyskyi S.V. Kiriiian S.V. Self-organization of nano-sized metal-containing lubricant additives // СЕУ, науково-технічний збірник. – 2022. – Вип. 45. – С.124–135. DOI: 10.31653/smf 39.2019.101- 106

14. Xin Mao, Xin Cui and Shuiping Chen. Research Progress of Nanomaterials in the Prevention of Biological Fouling on Ships // Journal of Physics: Conference Series. 2021. 012013. doi:10.1088/1742-6596/2002/1/012013

15. Сидоров, В. І. Молекулярна енергетика. Теорія та технічні рішення. Черкаси: Вертикаль, видавець Кандич С.Г., 2022. – 486 с. ISBN 978-617-7475-79-7

16. Козицький С. В., Золотко А. Н. Молекулярна фізика. Підручник. - Одеса: Астропринт, 2011. – 352 с.

17. Y. Zheng, X. Gao and L. Jiang, Directional adhesion of superhydrophobic butterfly wings // Soft Matter. – 2007. – 3. – 178. DOI: 10.1039/b612667g

18. Придатко А. В., Миронюк А. В., Свидерский, В. А. Аналіз підходів до математичного опису характеристик матеріалів з підвищеною гідрофобністю // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2015. – 5(77). – 30–41. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.50647>

19. Sarkar D.K. & Farzaneh M. Superhydrophobic Coatings with Reduced Ice Adhesion // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2009. – 23:9. – 1215-1237 <http://dx.doi.org/10.1163/156856109X433964>

20. Saleema N., Sarkar D. K., Farzaneh M. and Sacher E. Superhydrophobic Coatings with Reduced Ice Adhesion // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2009. –

23. – 1215-1237. DOI:10.1163/156856109X433964
21. *Li, N. et al.* Micro/nano-cactus structured aluminium with superhydrophobicity and plasmon-enhanced photothermal trap for icephobicity // *Chem. Eng. J.* – 2022. – 429, 132183. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132183>
22. *Lafuma, A.* Superhydrophobic states / *A. Lafuma, D. Quere* // *Nature materials.* – 2003. – Vol. 2, Issue 7. – P. 457–460. doi: 10.1038/nmat924
23. *Shima A. Higazy, Mohamed S. Selim, Ahmed M Azzam, Sherif A. El-Safy.* Hierarchical biocide-free silicone/graphene-silicon carbide nanocomposite coatings for marine antifouling and superhydrophobicity of ship hulls // *Chemical Engineering Science.* – 2024. – 291(7):119929. doi:10.1016/j.ces.2024.119929
24. *Liu, Y. et al.* Robust photothermal coating strategy for efficient ice removal. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2020. – 12, 46981-46990. doi:10.1021/acsami.0c13367
25. *Wu, Y. et al.* Recent advancements in photothermal anti-icing/deicing materials // *Chem. Eng. J.* – 2023. – 469, 143924. doi.org/10.1016/j.cej.2023.143924
26. *Feng, L., Li, S., Li, Y., Li, H., Zhang, L., Zhai, J., Song, Y., Liu, B., Jiang, L., & Zhu, D.* Super Hydrophobic surfaces: from natural to artificial. // *Advanced Materials.* – 2002. – 14(24), p. 1857–1860. doi.org/10.1002/adma.200290020
27. *Youssef, Z., Colombeau, L., Yesmurzayeva, N., Baros, F., Vanderesse, R., Hamieh, T.* Dye-sensitized Nanoparticles for Heterogeneous Photocatalysis: Cases Studies with TiO<sub>2</sub>, ZnO, Fullerene and Graphene for Water Purification // *Dyes Pigm.* – 2018. – 159, 49–71. doi:10.1016/j.dyepig.2018.06.002
28. *Shima A. Higazy, Mohamed S. Selim, Ahmed M. Azzam, Sherif A. El-Safy.* Hierarchical biocide-free silicone/graphene-silicon carbide nanocomposite coatings for marine antifouling and superhydrophobicity of ship hulls // *Chemical Engineering Science.* – 2024. – 291(7):119929. doi:10.1016/j.ces.2024.119929
29. *Li, J., Ueda, E., Paulssen, D. & Levkin, P. A.* Slippery lubricant-infused surfaces: properties and emerging applications // *Adv. Funct. Mater.* – 2019. – 29, 1802317. DOI:10.1002/adfm.201802317
30. *Makkonen Lasse* Back to the basics: Wettability, icing and ice adhesion. – (IWAI), 2015 - Uppsala, 28 June to 3 July. p.1- 4.
31. *Mingyuan Mao at all.* Scalable robust photothermal superhydrophobic coatings for efficient anti-icing and de-icing in simulated/real environments // *Nature communications.* – 2024. – 15, 9610. doi.org/10.1038/s41467-024-54058-8
32. *Chang, S., Qi, H., Zhou, S. & Yang, Y.* Experimental and numerical study on freezing process of water droplets under surfaces with different wettability // *Appl. Therm. Eng.* – 2023. – 219, 119516. doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2022.119516
33. *Li, Y. et al.* Solar deicing nanocoatings adaptive to overhead powerlines. *Adv. Funct. Mater.* – 2022. – 32, 2113297. doi:10.1002/adfm.202113297
34. *Електронний ресурс* <https://www.brush-kart.com/eng>
35. *Tuo Wang , Yonghao Zheng, Abdul-Rahman O. Raji, Yilun Li, William K. A. Sikkema, James M. Tour.* Passive Anti-Icing and Active Deicing Films // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2016. – 8, 22. – 14169–14173 [doi.org/10.1021/acsami.6b03060](https://doi.org/10.1021/acsami.6b03060)
36. *Xudan Yao a Stephen C. Hawkins ab Brian G. Falzon A.* An advanced antiicing/de-icing system utilizing highly aligned carbon nanotube webs." // *Carbon.* – 2018. – 136. P. 130-138

37. Jue Wei, Siqi Yang, Xin Xiao, Jian Wang. Hydrophobic Solid Photothermal Slippery Surfaces with Rapid Self-repairing, Dual Anti-icing / Deicing, and Excellent Stability Based on Paraffin and Etching. // Langmuir. – 2024. – 40 (14), 7747- 7759. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c00440>

38. Li D., Ma L., Zhang B. & Chen S. Facile fabrication of robust and photo-thermal super-hydrophobic coating with efficient ice removal and long-term corrosion protection. // Chem. Eng. J. – 2022. – 450, 138429. doi. 10.1016/j.cej.2022.138429

**Kozytskyi S. V.**

## **Nanocoatings to prevent droplet formation, corrosion, wetting and icing of surface**

### **Summary**

*The formation of H<sub>2</sub>O droplets in the liquid and solid states on the surface destroys the surface and causes corrosion of the metal surface, and the use of coatings prevents these processes.*

*The effectiveness of the coating is significantly increased when using nanomaterials. Nano-particles of SiO<sub>2</sub> (~20 nm in size), TiO<sub>2</sub> (5–10 nm in size), and carbon nanotubes introduced into the coating in an amount of 3–5% increase the strength of the coating several times, the moisture penetration time by an order of magnitude, and the service life of the coating reaches 5 years.*

*A more effective protection against droplet formation on a surface is to create a superhydrophobic state on it. A large contact angle  $\theta > 150^\circ$  leads to water repulsion from the surface and a significant decrease in adhesion. Analysis of the wetting formula indicates that to achieve a superhydrophobic state, it is necessary to minimize the effective interaction between the molecules of the solid and the surface, that is, to create a low-energy surface.*

*Basic models, namely the Wenzel and Cassie–Baxter models, accounting for the contact angle of water on solid surfaces relating to the influence of surface roughness on hydrophobicity are discussed. The stable low-energy state corresponds to the Cassie-Baxter model on it.*

*The state with large wetting angles and low hysteresis can be realized using nanomaterials that are capable of forming rough micro-nano-sized surfaces with wetting angles of  $160^\circ$ – $170^\circ$  and rolling angles of  $2^\circ$ – $5^\circ$ . Micro-nano-sized surfaces have promise for application because they are capable of self-cleaning, corrosion protection, and exhibit antibiotic properties.*

*Micro-nano-sized superhydrophobic surfaces also prove effective for protection against icing, as well as for de-icing from surfaces under the influence of solar radiation.*

**Keywords:** water drops, superhydrophobic state, nanotechnology, wetting, icing, de-icing

УДК 538.95

**Чечко В. Є.**

*НДІ фізики Одеського національного університету імені І. І. Мечникова,  
вул. Змієнка Всеволода, 2, Одеса, 65082, Україна*

*E-mail: [AstandPPWT@ukr.net](mailto:AstandPPWT@ukr.net)*

*ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7402-7853>*

### **До проблеми використання моделі ідеального розчину в молекулярній фізиці**

*Концепцію ідеального розчину сформульовано ще у 80-х роках XIX століття. Однозначність формулювань та визначення на її основі властивостей ідеальних сумішей виключає будь-які неоднозначності в їх тлумаченні. Проте, час від часу в літературі можна зустріти формулювання густини ідеального розчину, що суперечать загальноприйнятому визначенню. Цей невеликий огляд присвячено проблемі використання концепції ідеального розчину у дослідженнях з фізики конденсованого стану. Наведено декілька прикладів проблемних формулювань та проведено їх критичний аналіз.*

**Ключові слова:** ідеальний розчин, густина, адитивність.

**Вступ.** Одним із основних методів дослідження волюметричних, теплових, реологічних та інших властивостей розчинів є порівняння експериментальних даних з відповідними властивостями ідеальних розчинів за тих же температури, тиску та складу. У літературі [1, 2, 3, 4, 5] ми знаходимо декілька ідентичних за своїм змістом визначень ідеального розчину (необхідність ретельного цитування буде пояснено нижче).

Наприклад, у [1] зазначається, що ідеальний розчин - це розчин, хімічні потенціали компонентів якого у всіх діапазонах температур  $T$ , тисків  $P$  та концентрацій визначаються як:

$$\mu_i = \mu_i^{(0)}(T, P) + RT \ln x_i$$

де  $\mu_i^{(0)}(T, P)$  – хімічний потенціал компоненту  $i$  за тих же температури та тиску, що й у розчині,  $x_i$  – мольна частка компоненту  $i$ . З цієї формули випливають, серед інших, два важливих для подальшого обговорення висновки. Для густини  $\rho^{id}$  та об'єму  $V^{id}$  ідеального розчину ми маємо ([6], формули 1 та 2 у тексті публікації):

$$\rho^{id} = \sum_{i=1}^n \rho_i^{(0)} \phi_i, \quad V^{id} = \sum_{i=1}^n v_i^{(0)} x_i$$

де  $\rho_i^{(0)}$ ,  $v_i^{(0)}$ ,  $\phi_i = \frac{x_i v_i^{(0)}}{V^{id}}$ ,  $x_i$  – густина, молярний об'єм, об'ємна та мольна частка компоненту  $i$ . Як наслідок з рівняння для об'єму ідеального розчину отримуємо вираз для надлишкового об'єму  $V_{(id)}^E$  цього розчину:

$$V_{(id)}^E = 0. \quad (1)$$

Це рівняння є дійсним для всіх концентрацій, температур та тисків.

Автори [7] наголошують, що для ідеального розчину має місце адитивність:

- молярного об'єму по мольній частці (часто визначається як молярно-адитивна властивість);
- густини по об'ємній частці розчиненої речовини (визначається як об'ємно-адитивна властивість).

Звертається увага [8], що при визначенні надлишкових властивостей не всі термодинамічні характеристики ідеальних розчинів підпорядковуються адитивному правилу залежно від мольної частки компонентів. Автори наводять приклад критики такого підходу у численних експериментальних роботах з акустики [6, 9, 10].

У [4] наведено дещо інше визначення ідеального розчину, а також класифікацію ідеальних розчинів.

Зазначене вище визначення ідеального розчину та наслідки з нього передбачають відсутність будь-яких неоднозначностей, різночитань чи інтерпретацій. Незважаючи на це, час від часу з'являються та продовжують з'являтися публікації, де густина ідеального розчину  $\rho^{id}$  визначається як адитивна по відношенню до густин компонентів розчину. При цьому склад розчину задається мольними або масовими частками, або молярністю розчину.

**1. Інтерпретації густини ідеального розчину.** Наведемо декілька прикладів з означених публікацій. Деякі положення з цих публікацій будуть наведені як цитати на мові оригіналу або у перекладі.

Так у [11] концентраційна поведінка густини водного розчину сахарози порівнюється з адитивною по відношенню до густин компонентів розчину. При цьому автори не використовують поняття «ідеальний розчин». Нажаль, формула, що визначає концентраційну залежність густини цього «модельного» розчину також не наводиться, але наводиться вислів: «...отклонения плотности растворов сахарозы от аддитивности...». У статті вказано, що склад розчинів визначається у мольних частках сахарози. Найбільш імовірно, густина як функція концентрації у [11] має вигляд:

$$\rho^{(id)} = \rho_1(1 - x) + \rho_2x, \quad (2)$$

де  $\rho_1, \rho_2$  – відповідно, густини розчинника (вода) та розчиненої речовини (сахароза). Аналогічна формула наводиться у роботі [12].

При дослідженні фізичних властивостей водних розчинів 1-пропанолу [13] оцінка отриманих результатів виконується за допомогою формули для густини розчину, що аналогічна (2). Ця формула визначається як «наближена». Як і у [11] поняття «ідеальний розчин» не використовується.

Таку ж лінійну концентраційну залежність, але у залежності від масової частки  $c$ ,

$$\rho^{(id)} = \rho_1(1 - c) + \rho_2c \quad (3)$$

мають на увазі автори [14] (залежність у явному вигляді не наводиться). Такий характер залежності густини обґрунтовано відсутністю міжмолекулярної взаємодії, що притаманна ідеальним розчинам. Ця теза ніяк не обґрунтовується, або літературні джерела не наводяться (на відміну від даної роботи, де ретельному цитуванню приділено особливу увагу). В якості ілюстрації у [14] наводяться графіки залежностей густин реальних (отримано експериментального) та ідеального розчинів вода-етанол (див. рис. 1).

Характер залежності для ідеального розчину (див. рис. 1) підтверджує наше припущення, що до вигляду концентраційної залежності густини, який співпадає з (2).

Аналогічний вигляд має густина ідеального розчину у [15] (формула 9 у тексті публікації). Концентрації визначаються у мольних частках розчиненої речовини.

Саме таке ж твердження як у [14] наводиться у [16] на сторінці 150: «В идеальном случае, когда между компонентами смеси отсутствует какое-либо взаимодействие, зависимость плотности от состава *должна быть линейной*». Ця теза також ніяк не пояснюється та не обговорюється. Такий саме вигляд має концентраційна залежність густини ідеального розчину у роботах [17, 18] але при цьому склад визначається за допомогою молярності розчину.

У [19] при обговоренні вигляду концентраційних залежностей густини водних розчинів гексиленгликолю стверджується, що відхилення цих залежностей від лінійних свідчить про їх не ідеальність.

Природно, зазначений погляд на концентраційну залежність густини ідеальних розчинів також відображено в учбовій літературі наприклад, [20, 21, 22] та дисертаційних роботах, наприклад [23]. Окремо слід навести приклад різноманітних не фахових інтернет-ресурсів у форматі «запитання-відповіді», наприклад [24]. В наш час, на жаль, дедалі частіше виключно вони виступають джерелом інформації.

Зрозуміло, що наведені приклади не вичерпують всього списку наявних публікацій.

Наявність подібних проблематичних публікацій вимагає розібратись у поширених помилках і відновити правильне тлумачення концепції ідеального розчину, що і буде зроблено в наступних розділах.

**2. Густина ідеального розчину.** По-перше звернемось до такої поширеної тези: ідеальним розчинам притаманна відсутність міжмолекулярної взаємодії. Слід підкреслити, що відсутність міжмолекулярної взаємодії не є необхідною умовою ідеальності розчину. У літературі можна зустріти умови, які характерні для ідеальних з точки зору термодинаміки розчинів (тобто ті, що підкоряються закону Рауля). У [2] на сторінці 12 «строга говоря, жидкости, образующие идеальный раствор, должны быть одинаковы по молекулярным свойствам, характеристикам межмолекулярных взаимодействий». І. Пригожин [3] наводить цю умову у формі: «Утворення ідеального розчину імовірно лише, якщо маси, розміри молекул і парціальні сили взаємодії компонентів мало відрізняються між собою».

По-друге визначимо, що будь-яка властивість одного моля речовини  $X_{ad}$  є адитивною, коли вона складається з молярних властивостей  $X_1^0$  і  $X_2^0$  компонентів пропорційно їх мольним часткам у розчині [25] сторінка 184:

$$X_{ad} = X_1^0(1-x) + X_2^0x,$$

де  $x$  – молярна частка розчиненої речовини. Але не часто звертається увага, що це визначення стосується тільки екстенсивних властивостей розчинів [26].

До адитивних можуть бути віднесені, наприклад, такі фізичні величини [27]: молярний об'єм, коефіцієнт молярного ізобаричного розширення, молярна ізобарична теплоємність, коефіцієнт молярного ізотермічного стиснення та коефіцієнт молярного ізентропійного стиснення. Так, наприклад, за правилом адитивності [28, 29] може бути визначено надлишковий об'єм розчину:

$$V^E = V - [(1-x)v_1 + xv_2],$$

де  $V$  – експериментальне значення молярного об'єму розчину,  $v_1$ ,  $v_2$  – значення молярних об'ємів розчинника та розчиненої речовини.

На підставі визначення густини та первісних властивостей ідеального розчину (1) не важко отримати залежності для густини ідеального розчину. У рівнянні (4) ця залежність подана як функція масової частки розчиненої речовини  $c$ , а у рівнянні (5) – як функція мольної частки  $x$ :

$$\rho^{(id)} = \frac{1}{\frac{1-c}{\rho_1} + \frac{c}{\rho_2}}, \quad (4)$$

$$\rho^{(id)} = \frac{M_1(1-x) + M_2x}{\frac{M_1(1-x)}{\rho_1} + \frac{M_2x}{\rho_2}}, \quad (5)$$

де  $M_1$  і  $M_2$  – молекулярні (молярні) маси розчинника і розчиненої речовини. З (4) і (5) випливає, що ні про яку лінійну залежність густини від масової або мольної частки компонентів розчину не йдеться.

На рис. 1 (залежність 3) наведена залежність густини ідеального розчину вода-етанол, що розрахована за допомогою (4) та відповідає дійсності.

З даних, що наведено на рис. 1, бачимо, що залежність для ідеального розчину (залежність 3) достатньо наближена до лінійної (залежність 2), але має від неї відхилення (не перевищує 2.5%). Звернемо увагу, що при дослідженнях, наприклад, кластеризації у розчинах ця величина має суттєве значення. Так, відносне відхилення об'єму розчину від ідеального (контракція) для розчинів вода-етанол за температури 20°C дещо перевищує 3.5%.

**4. Аналіз наведених прикладів.** Розглянемо більш ретельно факти, що наведені у [14, 15]. Застосуємо визначення густини ідеального розчину у вигляді

$$m = \rho^{(id)}V_{\mu}^{id}, \quad (6)$$

де  $m$  – маса розчину. З урахуванням залежностей молярної маси та молярного об'єму розчину, рівняння (6) набуває вигляду:

$$((1-x)M_1 + xM_2) = \rho^{(id)}((1-x)v_1 + xv_2).$$

Бачимо, що с обох боків знаку рівності в дужках знаходяться адитивні величини. Цей факт, з точки зору математики, виключає адитивність густини ідеального розчину  $\rho^{(id)}$  по відношенню до мольної частки його компонентів. Такий же самий висновок можна отримати у разі завдання складу розчину масовими частками.

Цікаво, що одночасно з виразом для густини ідеального розчину у [15] наводиться формула для молярного об'єму ідеального розчину  $V_\mu^{(id)} = (1-x)v_1 + xv_2$  (формула 15 у тексті публікації). Природно, що вираз для молярної маси розчину за допомогою (6) у такому випадку не співпадає з  $(1-x)M_1 + xM_2$ . На додаток зазначимо, що адитивна формула густини ідеального розчину призводить до відмінності від нуля надлишкового об'єму цього розчину. Факт  $V_{(id)}^E \neq 0$  суперечить визначенню цієї властивості ідеального розчину (1).

Легко отримати вираз густини ідеального розчину в залежності від молярності  $C_M$  [моль/кг], що впливає із визначення густини:

$$\rho^{(id)} = \frac{1000 + M_2 C_M}{\frac{1000}{\rho_1} + \frac{M_2 C_M}{\rho_2}}. \tag{7}$$

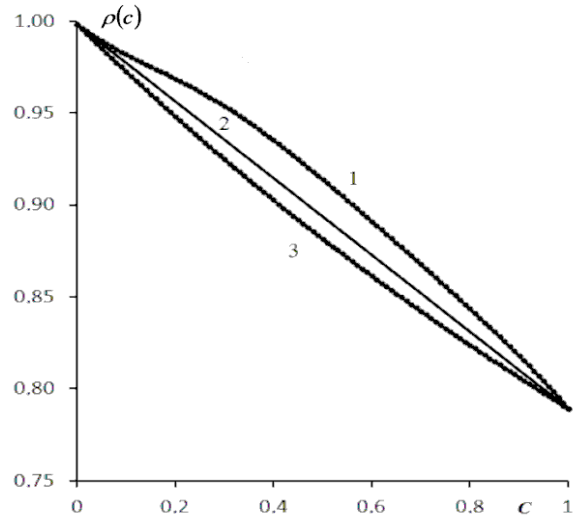
Бачимо, що ця залежність не є лінійною відносно молярності розчину. З погляду на зв'язок, наприклад, мольної частки та молярності розчину [1]:

$$x = \frac{C_M}{C_M + \frac{10^3}{M_1}}$$

легко отримати формулу (5).

Але, можна записати адитивне співвідношення густин ідеального розчину по відношенню до об'ємної частки розчиненої речовини ( $\omega$ ):

$$\rho^{(id)} = \frac{m}{V} = \frac{m_1 + m_2}{V_1 + V_2} = \frac{\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2}{V_1 + V_2} = \rho_1(1-\omega) + \rho_2\omega, \tag{8}$$



**Рис. 1.** Залежності густини водних розчинів етанолу як функції масової частки спирту за температури 20°C. 1 – експериментальні дані відображені точками [14, 30]; 2 – пряма лінія яка, як стверджують автори [14], відповідає густині ідеального розчину; густина ідеального, що розрахована по (4).

де  $V = V_1 + V_2$  – об'єм ідеального розчину. Лише в цьому випадку порівняння залежності густини реального розчину з лінійною, що відповідає ідеальному розчину, є коректним [31].

Також можна отримати вираз для густини розчину у вигляді

$$\rho^{(id)} = \frac{m}{V} = \frac{m_1 + m_2}{V_1 + V_2} = \rho_1^{(\mu)}(1-x) + \rho_2^{(\mu)}x,$$

де  $\rho_i^{(\mu)} = \frac{M_i}{V_1 + V_2}$  – парціальна молярна густина  $i$ -го компоненту. Ця формула

схожа з (2), але, слід зазначити, що  $\rho_i^{(\mu)}$  не є характеристикою чистого компоненту  $i$ .

Нагадаємо, що фізичні величини поділяються на два типи – екстенсивні та інтенсивні [32].

Перші залежать від кількості речовини та відповідають законам адитивності (маса, об'єм, внутрішня енергія тощо). Властивість адитивності цих параметрів очевидна. Так, наприклад, маса суміші дорівнює сумі мас компонентів. Екстенсивні властивості компонентів розчину можна характеризувати парціальними молярними величинами.

Другі - інтенсивні, не залежать від кількості речовини та при взаємодії речовин набувають рівноважного значення (температура, тиск, густина тощо). Їхня властивість неадитивності також зазвичай очевидна. Так, розділивши будь-яку ізотермічну систему на окремі частини, отримаємо однакові температури і густини у кожній з її частин.

З погляду на наявні типи фізичних величини природно звернутись до визначення фізичного змісту характерних виразів. Приймемо, що  $M$ ,  $v$ ,  $x$ ,  $\omega$  - молекулярна маса, молярний об'єм, мольна та об'ємна частки речовини у розчині. Тоді величини  $Mx$  та  $v x$  - є, відповідно, маса та об'єм деякої частини моля цієї речовини (маса та об'єм - є екстенсивні величини). Але нічого не можливо сказати відносно величини  $\rho x$ . Адже густина відноситься до величин, що не залежать від кількості речовини (густина моля або його будь-якої частини залишається незмінною). Проте фізичний зміст мають величини  $c/\rho$  та  $\rho\omega$  - це частина питомого об'єму речовини та парціальна густина компоненти ідеального розчину.

Підставою для «непорозуміння» у визначенні густини ідеального розчину можна також вважати не зовсім чітке авторське формулювання деяких тез.

Так у [22] підкреслюється, що багато властивостей ідеальних розчинів (наприклад, густина) адитивні: «Идеальные растворы имеют характер простых молекулярных смесей. К ним вполне подходит «физическая» теория растворов. Многие свойства этих систем (например, плотность) аддитивны. Компоненты, образующие идеальный раствор, неограниченно смешиваются между собой». У разі визначення складу розчину в об'ємних частках (8) це ствердження дійсно має місце. Але для інших способів завдання складу розчину (масова та мольна

частки (проценти), молярна концентрація) адитивність відсутня. Однак достатньо вказати, що автор [22] є хіміком і визначення концентрації розчину об'ємними частками для нього є більш природним.

Для визначення складу розчину у [33] використовується доволі рідкісна величина – молярна густина  $\rho^{(\mu)}$ . Ця величина визначається як кількість речовини, що виражена у молях, в одиниці об'єму цієї речовини. Природно молярна густина  $\rho_i^{(\mu)}$  та «масова» густина  $\rho_i$  компоненту  $i$  пов'язані між собою:

$$\rho_i = \rho_i^{(\mu)} M_i. \quad (9)$$

Автори [33] наводять формулу (формула 5-11 у тексті публікації) оцінки густини розчину:

$$\frac{x_1}{\rho_1^{(\mu)}} + \frac{x_2}{\rho_2^{(\mu)}} + \frac{x_3}{\rho_3^{(\mu)}} + \dots = \frac{1}{\rho_s^{(\mu)}}, \quad (10)$$

де  $\rho_1^{(\mu)}$  – молярна густина компоненту  $i$ . Формула (10) співпадає з формулою для густини ідеального розчину, але автори на це не вказують. Також (10) має схожість з формулою (3), де склад розчину визначається масовою часткою розчиненої речовини. Бачимо, що при визначенні складу розчину молярною густиною завдяки (9) ми також не маємо адитивності густини ідеального розчину по відношенню до мольної частки його компонентів.

У [23] представлена залежність густини ідеального розчину у вигляді аналогічному (2). Значення змінної, що визначає склад розчину визначено як: « $x$  is the percentage of solute concentration». У тексті склад розчину визначається декількома способами: за допомогою розмірних концентрацій г/л і моль/л, а також ppt (частки на трильйон (ppt) - це визначення, яке найчастіше використовується для опису дуже малих кількостей або залишкових забруднень у питній воді). Також використовується «concentration %», але фізичний зміст такого визначення концентрації не пояснюється.

**Висновки.** На нашу думку, основною причиною виникнення проблем у визначенні концентраційної залежності густини ідеального розчину є повне ототожнення різних способів завдання концентрації розчинів. Це відбувається у випадку коли справедливність адитивного співвідношення густини розчину залежно від об'ємних часток компонентів вважається придатним і для інших способів визначення складу розчину (через молярні частки, масові частки та ін.) або ототожнення адитивності об'єму ідеального розчину з адитивністю концентраційної залежності його густини. На наш погляд, основна причина таких неправомірних ототожнень - це спроба інтерпретації залежності густини розчину при недостатній увазі до базового визначення цієї величини. Важливо зазначити, що наведення будь яких наближених виразів для густини ідеального розчину не має сенсу з погляду наявності строгого аналітичного виразу для цієї величини (4) і (5).

Сподіваємось, що короткий аналіз, проведений у даній роботі, сприятиме виправленню вказаних помилок і утвердженню правильної фізично обґрунтованої інтерпретації моделі ідеального розчину і пов'язаних з нею концепцій.

**Подяки.** Автор висловлюють щирю подяку професору Миколаю Петровичу Маломужу за незмінну підтримку работ автора. Висловлюю також подяку лауреату Державної премії України в галузі науки і техніки 2020 року доктору фізико-математичних наук Олександрю Бекшаєву, за підтримку у підготовці такої досить незвичайної публікації.

### Література:

1. *Kubo R.* Thermodynamics. – Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1968. – 310p.
2. *Смирнова Н.А.* Молекулярная теория растворов. – Л: Химия, 1987. – 336p.
3. *Prigogine I.* The molecular theory of solutions. – Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1957. – 448p.
4. *Шахпаронов М.И.* Введение в молекулярную теорию растворов. – М: Гостехиздат, 1956. – 508p.
5. *Arieh Ben-Naim.* Molecular Theory of Solutions. – Oxford: Oxford University Press, 2006. – 400p.
6. *Douhéret G., Davis M.I., Reis J.C.R., Blandamer M.J.* Isentropic Compressibilities-Experimental Origin and the Quest for their Rigorous Estimation in Thermodynamically Ideal Liquid Mixtures. // ChemPhysChem. – 2001. – V. 2, 3. P. 148–161. [https://doi.org/10.1002/1439-7641\(20010316\)2:3<148::aid-cphc148>3.0.co;2-j](https://doi.org/10.1002/1439-7641(20010316)2:3<148::aid-cphc148>3.0.co;2-j).
7. *Balankina E.S.* The influence of the size and packing of molecules on the volumetric thermal properties of solutions. // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2008. – V. 82 (7). – P. 1104-1109. <https://doi.org/10.1134/s0036024408070091>.
8. *Баланкина Е.С.* Влияние размера и упаковки молекул на термодинамические свойства смесей. // Теплофизика высоких температур. – 2009. – Т. 47, № 1. – С. 61–67.
9. *Zorębski E., Ernst S.* Comment on the paper of Savaroglu and Aral entitled “Densities, speed of sound, and isentropic compressibilities of the ternary mixture 2-propanol + acetone + cyclohexane and constituent binary mixtures at 298.15 and 313”. // Fluid Phase Equilibria. – 2005. – V. 230, 1-2. – P. 204-205. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.08.023>.
10. *Douhéret G., Davis M.I., Reis J.C.R.* Excess isentropic compressibilities and excess ultrasound speeds in binary and ternary liquid mixtures. // Fluid Phase Equilibria. – 2005. – V. 231, 2. – P. 246-249. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.09.011>.
11. *Гульй И.С., Климович В.М.* Модель строения растворов сахарозы. // Журнал структурной химии. – 1991. – Т. 32, №5. – С. 69-73.
12. *Khalil M.I., Al-Yami R.A.H., Al-Khabbas M.H.* Introducing mole fraction in the density calculations of liquid-liquid solutions. // International Journal of Physical Sciences. – 2013. – V. 8(1). – P. 27-30, <https://doi.org/10.5897/IJPS12.075>.
13. *Bulavin L.A., Bilous O.I., Chechko V.Y., Stula Y.M.* Physical properties of aqueous solutions of 1-propanol near its peculiar point. // Journal of Molecular Liquids. – 2022. – V. 368, Part A. – P. 120642. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120642>.

14. *Шильцев В.Д., Шильцева Е.В.* Менделеев и водка: синергия науки и мифа. // Наука из первых рук. – 2019. – Т. 83, №3. – С. 80-95.
15. *Krishna T.S., Nain A.K., Chentilnath S., Punyaseshudu D., Munibhadrayya B.* Densities, ultrasonic speeds, refractive indices, excess and partial molar properties of binary mixtures of imidazolium based ionic liquid with pyrrolidin-2-one at temperatures from 298.15 L to 323.15 K. // Journal of Chemical Thermodynamics. – 2016. -V. 101. – P. 103-114. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.05.021>.
16. *Ничуговский Г.Ф.* Определение влажности химических веществ. – Ленинград: Химия, 1977. – 198с.
17. *Костарев К.Г., Торохова С.В.* Контракция водных растворов спиртов, солей, кислот и оснований. // Вестник Пермского университета. Физика. – 2022. №, 1. – С. 1-15. <https://doi.org/10.17072/1994-3598-2022-1-05-15>.
18. *Денисова М., Костарев К., Торохова С.* Эволюция систем жидкостей с неравновесным распределением компонент. // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. – 2022, №1. – С. 6-12. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2022.1.1>.
19. *Красноперова А.П., Ткаченко В.В., Южно Г.Д., Ляпунова А.Н., Безуглая Е.П.* Объемные свойства системы вода - гексиленгликоль. // Вісник Харківського національного університету. – 2010. – № 932. – Хімія. Вип. 19 (42). – С. 86-92.
20. *Волобуев М.Н.* Общие свойства растворов, Харьков, 2017. URL:] [http://www.kpi.kharkov.ua/archive/Учебные\\_пособия/Волобуев\\_МН/Общая\\_химия\\_для\\_факультета\\_КН/05\\_Общие\\_свойства\\_растворов/05\\_Общие\\_свойства\\_растворов.pdf](http://www.kpi.kharkov.ua/archive/Учебные_пособия/Волобуев_МН/Общая_химия_для_факультета_КН/05_Общие_свойства_растворов/05_Общие_свойства_растворов.pdf). [Цитовано: 11 02 2024].
21. *Волобуев М.М., Корогодська А.М.* Загальна хімія: авторський лекційний курс. – Харків: НТУ «ХП», 2021.
22. *Кульман А.Г.* Физическая и коллоидная химия. – М: Пищепромиздат, 1963. – 504с.
23. *Cotter G.* A Study of the Change in the Temperature of Maximum Density of Water and Aqueous Solutions as a function of Pressure. A thesis presented for the degree of Doctor of Philosophy. Maynooth County Kildare: Department of Experimental Physics National University of Ireland, September 23, 2010.
24. Is the density of a mixture ever just the sum of the densities of each species in the mixture?. URL: <https://chemistry.stackexchange.com/questions/158857/is-the-density-of-a-mixture-ever-just-the-sum-of-the-densities-of-each-species-i>. [Цитовано: 11 02 2024].
25. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия. – М: Высшая школа, 2001. – 527с.
26. *Thakur S.K., Chauhan S.* A study of acoustical behaviour of drug colimax in aqueous mixture of methanol at 25 °C. // Advances in Applied Science Research. – 2011. – V. 2 (2). – P. 208-217.
27. *Cristino A.F., Nobre L.C.S., Bioucas F.E.B., Santos Â.F.S., de Castro C.A.N., Lampreia I.M.S.* Volumetric and sound speed study of aqueous 1-butanol liquid mixtures at different temperatures. // Journal of Chemical Thermodynamics. – 2019. – V. 134. – P. 127-135. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.03.006>.

28. *Walas S.M.* Phase Equilibria in Chemical Engineering. – Butterworth-Heinemann, 1985. – 671p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-04304-6>.
29. *Кириллин В.А., Шейндлин А.Е.* Термодинамика растворов. – М.-Л.: Гос. энерго. издат., 1956. – 272с.
30. Таблицы для определения содержания этилового спирта в водноспиртовых растворах. – М.: Изд-во стандартов, 1972.
31. *Kurtz S.S., Wikingsson A.E., Camin D.L., Thompson A.R.* Refractive Index and Density of Acetone-Water Solutions. // Journal of Chemical & Engineering Data. – 1965. – V. 10 (4). – P. 330-334. <https://doi.org/10.1021/je60027a009>.
32. *Prigogine I., Defay R.* Chemical Thermodynamics. – New York: Longmans Green, 1954. – 543p.
33. *Kantzas A., Bryan J., Taheri S.* Fundamentals of Fluid Flow in Porous Media. URL: <https://perminc.com/resources/fundamentals-of-fluid-flow-in-porous-media/>. [Цитовано: 11 02 2024].

***Chechko V. E.***

### **To the problem of using the ideal solution model in molecular physics**

#### **SUMMARY**

*The concept of an ideal solution was formulated back in the 80s of the 19th century. The unambiguity of its formulations and the determination on their basis of the properties of ideal mixtures eliminates any ambiguity in their interpretation. But sometimes in the literature you can find a formulation of the density of an ideal solution that contradicts the generally accepted definition. This short review is devoted to the problem of using the concept of an ideal solution in research in condensed matter physics. Several examples of problematic formulations are given and their critical analysis is carried out.*

**Keywords:** *ideal solution, density, additivity.*

УДК 77.01:535.37

**Tyurin A. V.<sup>1</sup>, Zhukov S. A.<sup>2</sup>, Bekshaev A. Y.<sup>3</sup>**

<sup>1,2,3</sup>Physics Research Institute, Odesa I. I. Mechnikov National University

E-mail: [tyurin@onu.edu.ua](mailto:tyurin@onu.edu.ua)

<sup>1</sup><https://orcid.org/0000-0002-4079-3610>

<sup>3</sup><https://orcid.org/0000-0003-4153-559X>

## **Mechanism for the chemical oxygen-induced sensitization of AgBrI microcrystals spectrally sensitized with anionic dye**

*In this work, the specific disperse systems are considered, which are formed in composite condense materials containing light-sensitive silver-halide microcrystals (MCs). Based on the low-temperature ( $T = 77$  K) luminescent and spectroscopic properties of AgBrI MCs, a mechanism is discussed for the influence of the oxygen treatment on the MCs' spectral sensitization by an anionic dye. It is shown that, in contrast to the general view prevailing in the current literature, the effect of oxygen cannot be reduced only to decreasing the sensitivity of AgBrI MCs, and its role in the spectral sensitization of AgBrI MCs is not so unambiguous. Within the framework of the proposed mechanism, such ambiguity appears due to the fact that silver centers  $Ag^+$  and  $Ag_2^+$ , different in their structure, participate in the generation-recombination processes of nonequilibrium charge carriers, which interact with various aggregate forms of the dye adsorbed on the MC surface and are affected by oxygen in different ways. The results will be useful for numerous applications involving such MCs, in particular, for optimisation of holographic and spectrozonal photo-materials, gas-phase sensors and in solar energy systems.*

**Keywords:** silver-halide microcrystals, anionic-dye sensitization, low-temperature luminescence, oxygen treatment, nonequilibrium charge carriers, generation-recombination processes.

**Introduction.** When registering optical information, the spectral range of intrinsic sensitivity of silver-halide (AgHal) microcrystals (MCs) extends up to the wavelength  $\lambda = 500$  nm [1]. Sensitization of AgHal MCs with organic dyes can change the region and value of spectral sensitivity. Remarkably, a number of dyes applied for sensitization expand the intrinsic spectral sensitivity of AgHal MCs to the long-wave region ( $\lambda > 500$  nm) up to the near-infrared range, while some of them only lead to a decrease in the intrinsic sensitivity of AgHal MC. Such dyes are called sensitizer-dyes (S-dyes) and desensitizer-dyes (D-dyes), respectively.

In works [2,3], it was noted that the desensitizing effect of dyes is only manifested if the MC-carrying medium is exposed to gaseous ( $O_2$ ). Considerable attention to the role of  $O_2$  and  $H_2O$  in desensitization processes is given in works [4,5,6]. In addition, in [6] it was established that oxygen affects the intrinsic sensitivity of AgHal MC even in the absence of dye. Removal of oxygen by vacuuming leads to an increase in the intrinsic sensitivity ( $\lambda < 500$  nm) of AgHal MCs, and some D-dyes, in high vacuum, become effective sensitizers [4,6].

The mechanism of the oxygen-stimulated influence on the desensitization process has not been fully elucidated, and various assumptions have been made regarding it. In interpreting our experimental data, we will adhere to the assumption made by Hamilton in [7], who explains the influence of O<sub>2</sub> by the fact that oxygen affects the population and release of the surface levels of AgHal MCs.

For S-dyes, the process of desensitization (decrease in sensitivity) of AgHal MCs is also poorly understood both in the spectral region of its own sensitivity and in the IR region of spectral sensitization [8,4,9]. In Refs. [10,11,12], this process of desensitization by S-dyes was defined as self-desensitization by dyes. In these works, it was also noted that oxygen and moisture actively participate in the self-desensitization process. In [12], a self-desensitization mechanism was proposed in which an oxygen anion radical should be formed as a result of the transfer of a nonequilibrium electron from the dye to oxygen; however, in our opinion, the formation of an oxygen anion radical has not received sufficient experimental confirmation.

Therefore, oxygen plays a significant role in the processes responsible for spectral sensitization, desensitization and self-desensitization of AgHal MCs by dyes, but its participation remains poorly studied and unclear to date. Accordingly, the goal of our work is to clarify the sensitization / desensitization mechanisms in dye-doped AgHal MCs in presence of oxygen, which would consistently describe both the low-temperature luminescent and spectrosensitometric properties of AgHal MCs.

**Samples and research methods.** The emulsion samples for the studies were synthesized using the two-stream ammonia method with the supply of one-normal (1N) solutions of AgNO<sub>3</sub> and KBr (3 mol % KI) at a rate of 6.0 ml/min at a temperature of 60 °C and at pAg of 8.6. The AgHal content in the finished emulsion was 0.28 gmol/l, and gelatin content was 7%. As a result, cubic AgBrI MCs of 0.2 μm in size were formed in the emulsion. After that, the Ag content in the emulsion was brought to pAg = 4.0 by introducing a solution of AgNO<sub>3</sub>.

For spectral sensitization of AgBrI MCs, we used an anionic J-aggregating panchromatic dye – pyridine salt of 3,3'-di-γ-sulfopropyl-9-ethyl-4,5,4',5'-dibenzothia-carbocyanine-betaine, alcohol solutions of which were introduced into the finished emulsion; from now on, the term “dye” refers to this organic substance. Finally, the dye molecules (dye-M) and J-aggregates (dye-J) appear adsorbed at the surfaces of AgHal MCs thus forming the system of “AgBrI MCs with anionic dye adsorbed on their surface” (AMADAS). The dye molecules not adsorbed on the MCs surfaces were separated by centrifugation.

In our conditions, dye-induced spectral sensitization of AgBrI MCs was carried out at a concentration of 10<sup>-4</sup> mol dye / mol AgBr. This concentration of dye was chosen so that in addition to the interaction of dye-Ms with the surface of MCs, the formation of aggregated forms of dye was ensured, which depends primarily on the interaction of the dye-Ms with each other [13, 14].

The finished emulsion samples were cast onto glass plates 9 cm wide and 12 cm long. The dried plates were exposed to light decomposed into a spectrum along the plate length in the range from 400 nm to 1100 nm in an ISP-73 high-aperture spectrograph. As a result of such exposure, latent image centers appeared in AgBrI MCs –

reduced neutral Ag centers of atomic-molecular degree of dispersion [10]. To visualize the latent image centers, a depth developer was used [15]. The depth developer reduces Ag not only in those microcrystals in which the latent image was created by illumination from the region of their intrinsic absorption ( $\lambda < 500$  nm), but also from the region of absorption of the S-dye (500 – 1100 nm). Measurements of the spectral distribution of the optical density along the length of the exposed plate, which is proportional to the concentration of developed latent-image centers, was performed with an MF-4 microphotometer using the standard procedure [9].

Thus, the proposed ways of exposure and development allow us to trace the distribution of the reduced Ag centers of the atomic-molecular dispersion in AgBrI MCs depending on the illuminating light wavelength.

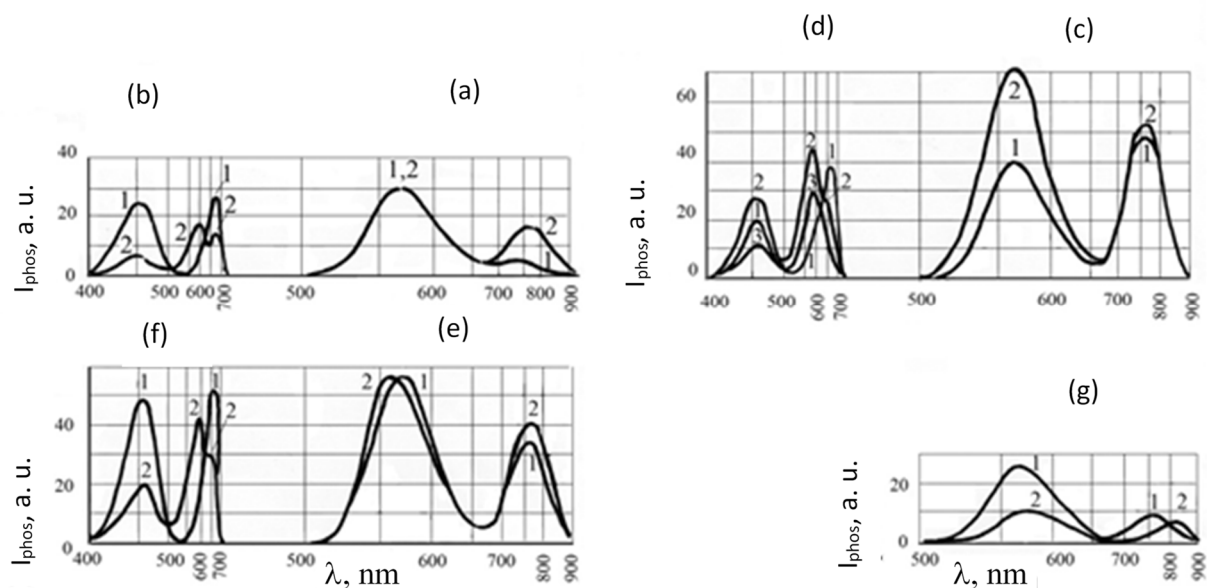
Measurements of the luminescence of dye-sensitized AgBrI MCs at a temperature  $T = 77$  K were performed on an experimental setup that allows recording luminescence spectra in the following sequence: excitation lasts for  $\sim 10^{-4}$  s, is followed by a "dark" interval of  $\tau \sim 10^{-3}$  s, and only after that does luminescence recording begin for  $\sim 10^{-4}$  s. Then the cycle is repeated at a frequency of 800 Hz. This approach enables recording phosphorescence and anomalously delayed fluorescence ( $\tau > 10^{-3}$  s) caused by the redistribution of nonequilibrium charge carriers in the system, which is of our primary interest in this work.

**Experimental results.** The study of low-temperature luminescence of the dye-sensitized emulsion, not subjected to treatment in an oxygen atmosphere, showed that dye in the AMADAS structures is present both in the molecular and J-aggregated forms. In this case, the luminescence and excitation spectra are characterized by the following luminescence bands presented in Fig. 1. When AgBrI MCs are excited by light from the region of intrinsic AgHal absorption with  $\lambda = 450$  nm, we observe luminescence maxima at  $\lambda_{\max} \approx 565$  nm and at  $\lambda_{\max} \approx 750$  nm (Fig. 1a, curve 1). When excited by light from the region of absorption of the dye-J ( $\lambda = 690$  nm), the glow spectrum is characterized by an anti-Stokes luminescence band with  $\lambda_{\max} \approx 565$  nm, and by a long-wave luminescence with  $\lambda_{\max} \approx 790$  nm (Fig. 1a, curve 2).

In full agreement to these data is the luminescence excitation spectrum with  $\lambda_{\max} \approx 565$  nm, which is characterized by two maxima at  $\lambda = 450$  nm (corresponding to the absorption edge of an AgBrI MC) and at  $\lambda = 690$  nm (corresponding to the absorption region of dye-J) illustrated by Fig. 1b, curve 1. The luminescence excitation spectrum at  $\lambda_{\max} \approx 790$  nm is characterized by the presence of three maxima  $\lambda_{\max} = 450$  nm, 600 nm and 690 nm, which are related to the absorption of AgBrI MC, dye-M and dye-J, respectively (Fig. 1b, curve 2).

Maintaining the emulsion in an oxygen atmosphere for 1 to 2 minutes results in an approximately twofold increase in the luminescence intensity  $I_{\text{phos}}$  of all luminescence bands for different excitation wavelengths, while the positions of maxima for the luminescence and luminescence excitation spectra do not change (Fig. 1c, d, e, f).

Further keeping the emulsion in an oxygen atmosphere for more than 2 minutes leads to the following changes in the luminescence intensity. The luminescence intensities  $I_{\text{phos}}$  of the bands at  $\lambda_{\max} \approx 565$  nm and  $\lambda_{\max} \approx 790$  nm upon excitation by light

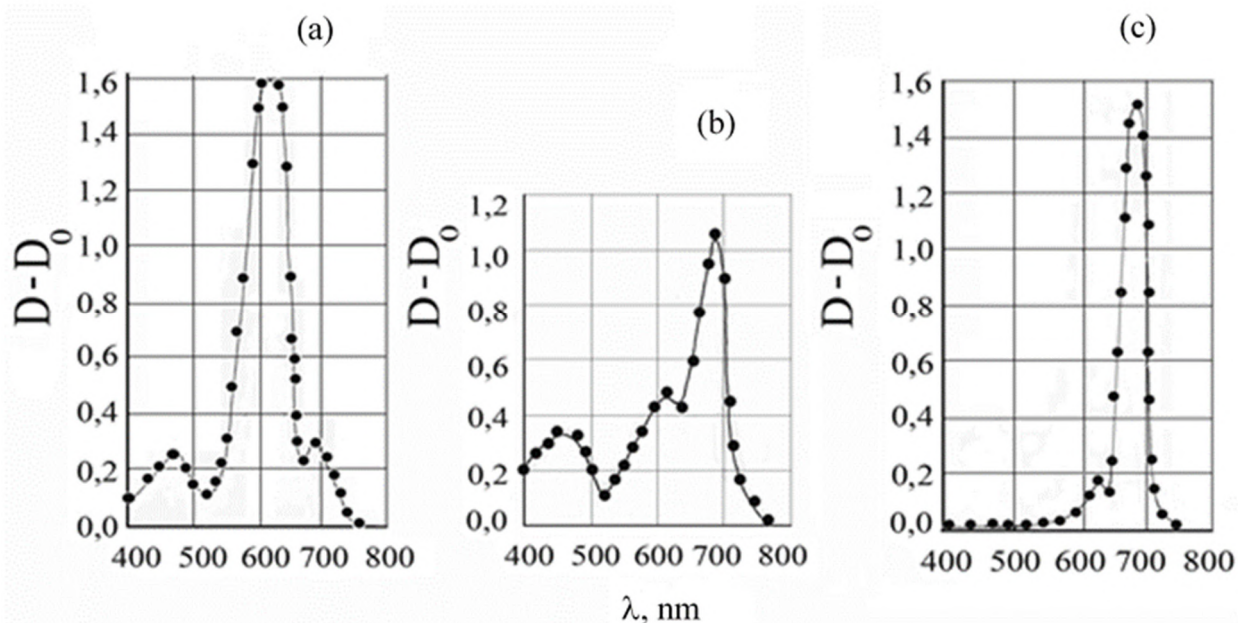


**Fig. 1.** Spectra of (a, c, e, g) luminescence and (b, d, f) luminescence excitation for the dye-sensitized AgBrI MCs (AMADAS) after the emulsion is maintained in oxygen atmosphere during (a, b)  $t = 0$  min; (c, d)  $t = 1$  min; (e, f)  $t = 2$  min, and (g)  $t = 4$  min.

- (a) luminescence spectra upon excitation by light with  $\lambda$ , nm: (1) 450; (2) 690;  
 (b) excitation spectra of the luminescence bands with  $\lambda_{max}$ , nm: (1) 570; (2) 790;  
 (c) luminescence spectra upon excitation by light with  $\lambda$ , nm: (1) 450; (2) 690;  
 (d) excitation spectra of the luminescence bands with  $\lambda_{max}$ , nm: (1) 570; (2) 750; (3) 800;  
 (e) luminescence spectra upon excitation by light with  $\lambda$ , nm: (1) 450; (2) 690;  
 (f) excitation spectra of the luminescence bands with  $\lambda_{max}$ , nm: (1) 570; (2) 800;  
 (g) luminescence spectra upon excitation by light with  $\lambda$ , nm: (1) 450; (2) 690.

with  $\lambda = 450$  nm decrease. Moreover, upon keeping the emulsion in an oxygen atmosphere for 4 minutes, the intensities of these bands reach the level that was observed before the sample was treated in an oxygen atmosphere (Fig. 1g, curve 1). Upon excitation by light with  $\lambda = 690$  nm, the anti-Stokes luminescence intensity at  $\lambda_{max} \approx 565$  nm drops below the level that was observed before the sample was treated in an oxygen atmosphere, and the luminescence maximum in the long-wavelength region of the spectrum shifts from  $\lambda_{max} \approx 790$  nm to  $\lambda_{max} \approx 810$  nm (Fig. 1g, curve 2).

The sensitometric properties of the experimental samples are characterized by the dependence of the optical density  $D - D_0$  of the developed emulsion on the illuminating light wavelength and on the time  $t$  (measured in minutes) of keeping the sample in the oxygen atmosphere, illustrated by Fig. 2. For the emulsion with  $t = 0$  (no oxygen treatment), the maxima of the optical density are observed at  $\lambda = 450$  nm, 600 nm and 690 nm (Fig. 2a), which correspond to the absorption region of AgBrI MC, dye-M and dye-J, respectively. The value of the optical density in the absorption region of the dye-M is maximum and 7 – 8 times exceeds that for the dye-J. Keeping the emulsion in an oxygen atmosphere for  $t = 10$  min does not change the optical density in the absorption region of AgBrI MCs, which was to be expected. In the absorption region of the dye-M, the optical density decreases, and in the absorption region of the dye-J, it increases (Fig. 2b). At  $t = 20$  min, the optical density in the absorption region of the dye-J reaches

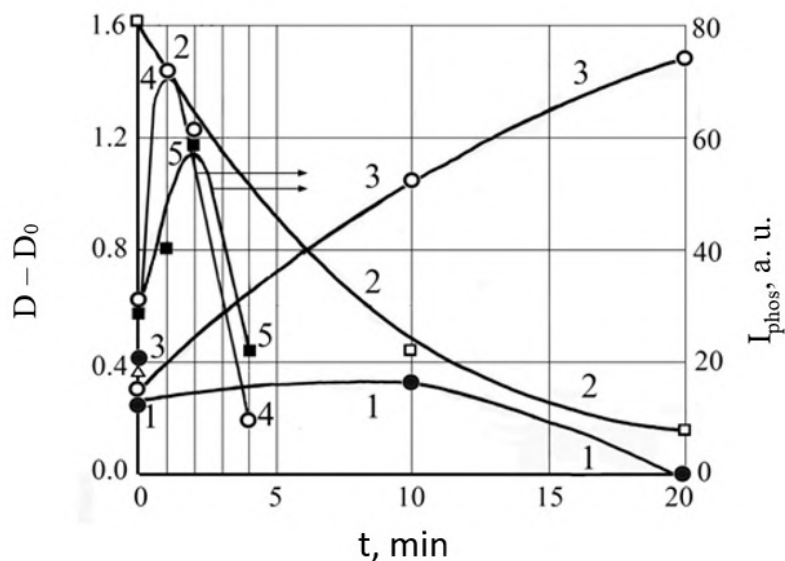


**Fig. 2.** Dependences of the optical density  $D - D_0$  of emulsion darkening on the wavelength of the illuminating light and on the time of exposure in an atmosphere of gaseous oxygen during (a)  $t = 0$  min; (b)  $t = 10$  min; (c)  $t = 20$  min.

the maximum for an emulsion not treated with oxygen in the absorption region of the dye-M (Fig. 2c).

Note that in sensitometric studies, the time of emulsion exposure to oxygen significantly exceeds the exposure time applied in luminescent studies. This is due to the fact that for luminescent studies it is sufficient for oxygen to affect the electronic subsystem, which responds to the effect fairly quickly. In sensitometric studies, exposure to oxygen is associated with the occurrence of topochemical reactions with the formation of Ag clusters, i.e. with changes in the ionic subsystem, which determine the process duration.

**Discussion of the experimental results.** The first conclusion derived from the above-presented results is that the effect of oxygen on the spectral sensitization of AgBrI MCs with anionic dye cannot be reduced, as was claimed in literature, exclusively to decrease of the MC sensitivity; in fact, the role of the oxygen treatment is more complex. When AMADAS systems are kept in a gaseous-oxygen atmosphere for up to 2 minutes, the luminescence intensity in all glow bands, really, increases; however, a decrease in the luminescence intensity in all glow bands occurs when the oxygen-exposure time exceeds 2 minutes. Differences in the effect of oxygen on the AMADAS structures are also observed in sensitometric studies. Before keeping AgBrI MCs in an atmosphere of gaseous oxygen, the highest concentration of developed Ag is observed when illuminated with light from the dye-M absorption region. The oxygen treatment of AgBrI MCs is accompanied by a decrease in the developed Ag concentration when illuminated with light from the absorption region of the dye-M, and an increase when illuminated with light from the absorption region of the dye-Js. The dependencies of the luminescent and sensitometric data on the duration of the oxygen treatment of the emulsion are shown in Fig. 3.



**Fig. 3.** Dependences of the optical density  $D - D_0$  of emulsion darkening (curves 1, 2, 3) and the intensity of the glow with  $\lambda_{\max} \approx 565$  nm (curves 4, 5) on the time of keeping the emulsion in an atmosphere of gaseous oxygen. Wavelengths of the illuminating and exciting light are: (curves 1, 4) 450 nm, (curve 2) 590 nm, (curves 3, 5) 690 nm.

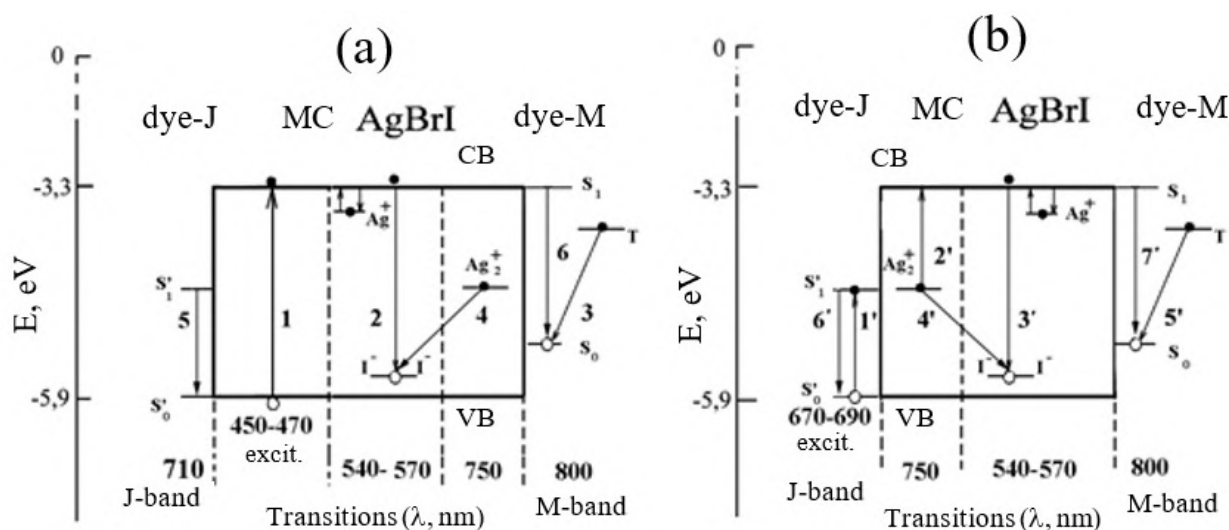
To clarify the mechanism of the influence of oxygen on the spectral sensitization of AgBrI MCs by an anionic dye (accompanied by the AMADAS formation), which enables to explain the dependences presented in Fig. 3, we employ our previously expressed assumption that the transfer of photoexcitation from AgBrI MC to the dye and from the dye to AgBrI MC occurs with the participation of Ag centers [16].

The AgBrI MCs synthesized in this work contain an excess concentration of silver ions  $\text{Ag}^+$  compared to stoichiometry. Some of these ions  $\text{Ag}^+$  are located in the interstitial space of the AgBrI MC crystal lattice in a mobile state. Simultaneously, a certain quantity of the ions  $\text{Ag}^+$  are coupled with regular silver ions of the MC lattice and form thus centers of the atomic-molecular degree of dispersion  $\text{Ag}_2^+$ .

The transfer of photoexcitation, i.e. nonequilibrium charges generated by light from the region of intrinsic absorption of AgBrI MCs to the dye-Ms and dye-Js adsorbed on their surface, as well as those generated by light from the region of absorption of the dye-J to the AgBrI MCs and dye-Ms, occurs with the participation of interstitial silver ions  $\text{Ag}^+$  and silver centers  $\text{Ag}_2^+$ . The process is organized as follows.

Upon excitation by light from the region of intrinsic absorption of AgBrI MC with  $\lambda = 450$  nm, the centers  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Ag}_2^+$  are active traps for nonequilibrium electrons, while the dye-M and paired iodine centers ( $\text{I-I}^-$ ), located in neighboring anion sites of the crystal lattice [16], are active traps for nonequilibrium holes. The energies of electron states of these centers, together with the conduction (CB) and valence (VB) energy bands of an AgBrI MC, as well as the scheme of radiative and thermal transitions between the energy levels of our interest, are schematically shown in Fig. 4.

According to this scheme, upon excitation by light with  $\lambda = 450$  nm (Fig. 4a, transition 1), the following transitions are responsible for the luminescence we observe.



**Fig. 4.** Energy states of electrons and transitions between them in AMADAS systems upon excitation by light (a) with  $\lambda = 450$  nm and (b)  $\lambda = 690$  nm. Further explanations see in text.

Luminescence with  $\lambda_{\max} \approx 565$  nm is caused by the recombination of a free electron from the CB with a hole localized at the paired iodine center (Fig. 4a, transition 2). Luminescence with  $\lambda_{\max} \approx 750$  nm is caused by the recombination of an electron localized at the  $\text{Ag}_2^+$  center with a hole localized at the paired iodine center (Fig. 4a, transition 4) [17].

When excited by light with  $\lambda = 690$  nm (Fig. 4b, transition 1'), the relaxation of nonequilibrium electrons and holes occurs according to the scheme of Fig. 4b. Nonequilibrium holes are redistributed between the ground level  $S_0'$  of the dye-J and the VB of the AgBrI MC, whence they are partially captured by paired iodine centers. Electrons, excited from  $S_0'$  to the  $S_1'$  level of the dye-J, partially recombine with holes at the dye-J ground level  $S_0'$  (Fig. 4b, transition 6') and partially transfer to the  $\text{Ag}_2^+$  centers of the MC. Electrons localized at the  $\text{Ag}_2^+$  centers, partially recombine radiatively with holes localized at the paired iodine center, causing luminescence with  $\lambda_{\max} \approx 750$  nm (Fig. 4b, transition 4'), and are partially excited by light with  $\lambda = 690$  nm to the CB of AgBrI MC (Fig. 4b, transition 2'). Nonequilibrium electrons that arise in the CB as a result of two-photon excitation by light with  $\lambda = 690$  nm from the  $S_0'$  level of the dye-J, partially recombine radiatively with holes localized at the paired iodine center, which causes anti-Stokes glow with  $\lambda_{\max} \approx 565$  nm (Fig. 4b, transition 3'), and partially fall on the triplet level T of the dye-M, from which recombination with a hole captured by the ground level  $S_0$  of the dye-M takes place, causing phosphorescence with  $\lambda_{\max} \approx 810$  nm [18] (Fig. 4b, transition 5'). It should be noted that the phosphorescence of the dye-M ( $\lambda_{\max} \approx 810$  nm), caused by the recombination of an electron at the triplet level T with a hole captured by the ground level  $S_0$  of the dye-M, is quite clearly manifested as a maximum upon its excitation by light with  $\lambda = 690$  nm after prolonged exposure of the emulsion to an atmosphere of gaseous oxygen (Fig. 1g, curve 2). When excited by light with  $\lambda = 450$  nm (Fig. 4a, transition 1) and upon a short exposure of the emulsion to the gaseous oxygen atmosphere, the phosphorescence of the dye-M is not clearly visible (Figs. 1c and 1e) because it is overlapped by intense glow with  $\lambda_{\max}$

$\approx 750$  nm, caused by the recombination of an electron localized at the  $\text{Ag}_2^+$  center with a hole localized at the paired iodine center (Fig. 4a, transition 4).

Glow with  $\lambda_{\text{max}} \approx 710$  nm, caused by recombination of the electron localized at the first excited level of the dye-J  $S_1'$  with the hole localized at the ground level  $S_0'$  (Fig. 4a, transition 5, and Fig. 4b, transition 6'), is not observed under conditions of our experiment, when phosphorescence and anomalously slow fluorescence ( $\tau > 10^{-3}$  s) are recorded. Fluorescence of the dye-M with  $\lambda_{\text{max}} \approx 610$  nm, caused by the transition of the electron from the first excited singlet level  $S_1$  of the dye-M to its ground level  $S_0$  (Fig. 4a, transition 6, and Fig. 4b, transition 7'), is also not observed under the conditions of our experiment. These glows were registered in [18], when the luminescence recording time at a temperature of  $T = 77$  K was less than  $10^{-3}$  s.

Within the framework of the proposed model, the influence of oxygen on the luminescent and sensitometric properties of the AMADAS structures can be described as follows. The dye-M adsorbed on the AgBrI MC surfaces predominantly interacts with interstitial silver ions  $\text{Ag}^+$ , as indicated by the highest concentration of developed Ag observed when illuminated with light from the absorption region of the dye-M. This interaction does not change the role of  $\text{Ag}^+$  in generation-recombination processes, and they remain active traps for nonequilibrium electrons. When adsorbed on the surface of AgBrI MCs, dye-Js interact predominantly with the centers  $\text{Ag}_2^+$ , forming complexes ( $\text{Ag}_2^+\text{J}$ ) on the surface of AgBrI MC, which also actively participate in generation-recombination processes upon excitation by light from both the absorption region of AgBrI MC and the dye-J.

During short-term (up to 2 minutes) oxygen exposure of AMADAS, oxygen primarily affects  $\text{Ag}^+$  ions located near the dye-M. The presence of oxygen modifies the role of  $\text{Ag}^+$  in generation-recombination processes, and these centers are no longer traps for nonequilibrium electrons. Accordingly, the concentration of  $\text{Ag}^+$  traps for nonequilibrium electrons during excitation by light from both the absorption region of AgBrI MCs and the dye-Js decreases. As a consequence, this leads to an increase in the luminescence intensity of paired iodine centers in both Stokes (excitation of AgHal) and anti-Stokes (excitation of the dye-J) luminescence.

Oppositely, long-term exposure to gaseous oxygen results in oxygen interacting with  $\text{Ag}_2^+$  to form  $\text{Ag}_2\text{O}$  molecules. This, in turn, results in the exclusion of  $\text{Ag}_2^+$  centers from generation-recombination processes and, ultimately, leads to the observed decrease in anti-Stokes luminescence with  $\lambda_{\text{max}} \approx 565$  nm and luminescence with  $\lambda_{\text{max}} \approx 750$  nm (Fig. 4b, transitions 3' and 4', respectively). This assumption is consistent with the fact that, in this case, the developed Ag concentration is maximum upon excitation by light from the absorption region of the dye-J. Indeed, the electron, that has arrived from  $S_0'$  to the first excited level  $S_1'$ , now no longer moves to  $\text{Ag}_2^+$  with subsequent excitation into the CB of the AgBrI MC (Fig. 4b transition 2'), but is fixed on the  $\text{Ag}_2\text{O}$  molecule located next to the dye-J, ensuring the growth of the developed Ag content during the depth development.

**Conclusions.** The first conclusion of this work is that oxygen introduced into AMADAS systems, may differently affect their luminescent and spectro-sensitometric properties depending on the oxygen concentration. At low concentrations, the lumines-

cence intensity in all emission bands of the AMADAS structures increases. With growing concentrations of introduced oxygen, the luminescence intensity significantly decreases, and the anti-Stokes emission band with  $\lambda_{\max} \approx 565$  nm practically disappears. The highest concentration of developed Ag in the emulsion containing the AMADAS is observed upon illumination with light from the absorption region of the dye-J. If the emulsion does not undergo the oxygen treatment, the highest concentration of developed Ag is observed upon illumination with light from the absorption region of the dye-M.

The obtained results can be consistently explained on the base of assumption that the generation-recombination processes of nonequilibrium charge carriers in AMADAS systems involve two sorts of silver centers,  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Ag}_2^+$ , which differ in their structure. On the surface of AgBrI MCs,  $\text{Ag}^+$  predominantly interacts with the dye-M, and  $\text{Ag}_2^+$  interacts with the dye-Js. The introduction of oxygen performs specific effects on each of these centers. Due to the oxygen action, the  $\text{Ag}^+$  centers, being active traps for nonequilibrium electrons, are excluded from the generation-recombination processes excited by light from absorption region of both the AgBrI MCs and the dye-Js. Instead, the  $\text{Ag}^+$  centers cooperate with the adjacent  $\text{Ag}_2^+$  centers and form the  $\text{Ag}_2\text{O}$  molecules, thereby  $\text{Ag}_2^+$  centers are also excluded from the generation-recombination processes. This explains the observed dependences of the luminescent and spectroscopic properties of AMADAS systems (Fig. 3) on the concentration of introduced oxygen.

### References:

1. *Meiklyar P.V.* Physical Processes in Latent Photographic Image Formation. M.: Nauka, 1972. – 94 p. [in Russian].
2. *Blau M., Wambacher H.* Zum Mechanismus der Desensibilisierung Photographischer Platten // Z. Wiss. Photogr. Photophys. Photochem. – 1934. – B. 33, H. 8. – S. 191-197.
3. *Blau M., Wambacher H.* Zum Mechanismus der Desensibilisierung Photographischer Platten. II // Z. Wiss. Photogr. Photophys. Photochem. – 1935. – B. 34, H. 11. – S. 253-266.
4. *James T.H.* Modified electron transfer mechanism for spectral sensitization VIII. Comparison between densitizing and infrared range sensitizing dyes // Photogr. Sci. Eng. – 1974. – V.18, N 1. – P.100.
5. *Babcock T.A., Michrina B.P., McCue P.A., James T.H.* Effect of moisture on photographic sensitivity // Photogr. Sci. Eng. – 1973. – V.17, No 4. – P. 373-381.
6. *Lewis W.C., James T.H.* Effects of evacuation on low intensity reciprocity failure and on desensitization by dyes // Photogr. Sci. Eng. – 1969. – V.13, No 2. – P. 54.
7. *Hamilton J.F.* Effect of oxygen on photographic sensitivity and the mechanism of spectral sensitization // Photogr. Sci. Eng., 1969. V.13. N 6. P. 331–334.
8. *Meyer K., Nesawibatko W.* Über die Wirkung einiger Desensibilisatoren auf die Sensibilisierungsintensität von ms-äthylbenztiocarbocyaninen // Z. Wiss. Photogr. Photophys. Photochem. – 1962. – B. 56, H. 9-12. – S.196–202.
9. *Gorokhovskii Yu. N.* Spectral Investigations of the Photographic Process. – M.: Fizmatgiz, 1960. – 183 p. [in Russian].

10. *James T. H.* The Theory of the Photographic Process. – New York: Macmillan, 1977. – 714 p.
11. *Akimov I., Cherkasov Yu. A., Cherkashin M. I.* Sensibilized Photoeffect. – M.: Nauka, 1980. – 384 p. [in Russian].
12. *Shapiro B. I.* Oxidation-reduction reactions in spectral sensitization processes // *Zhurnal nauchn. i prikl. fotografii i kinematografii.* – 1981. – V. 26. № 3. – P. 208–230. [in Russian].
13. *Tyurin A.V., Zhukov S.A., Lamzaki O.V.* Interaction of dyes with nanoclusters adsorbed on the surface of AgBr microcrystals // *Opt. Spectrosc.* – 2012. – V. 112. – P. 733–739.
14. *Shapiro B. I.* Aggregates of cyanine dyes: photographic problems // *Russian Chem. Rev.* – 1994. – V. 63, №3. – P. 231–255.
15. *Sechkarev V.A., Ryabykh S.M., Yakubik D.G., Sotnikova L.V.* Geometric model of chemical development of silver halides // *Polzunovskii Vestnik.* – 2004. – №4. – P. 121-128. [in Russian].
16. *Tyurin A.V., Zhukov S.A., Bekshaev A.Y., Ternovsky V.B.* Structure and transformations of tunnel-luminescence centres in emulsion microcrystals AgBr(I) // *Ukr. J. Phys. Opt.* – 2023. – V. 24, No 3. – P. 173-184.
17. *Tyurin A. V., Zhukov S. A., Bekshaev A. Y., Ternovsky V. B.* Spectral and kinetic luminescence characteristics of emulsion microcrystals AgBr(I) with adsorbed organic dye // *Ukr. J. Phys. Opt.* – 2023. – V. 24, No 4. – P. 04008–04020.

**Тюрин О. В., Жуков С. О., Бекшаєв О. Я.**

### **Механізм хімічної сенсibiliзації при обробці киснем мікрокристалів AgBrI, спектрально сенсibiliзованих аніонним барвником**

#### **Анотація**

У роботі розглядаються специфічні дисперсні системи, що формуються в композитних конденсованих середовищах, які містять світлочутливі галогенісрібні мікрокристали (МК). На базі низькотемпературних ( $T = 77\text{ K}$ ) люмінесцентних та спектросенситометричних характеристик МК AgBrI, розглядається механізм впливу кисневої обробки на спектральну сенсibiliзацію МК аніонним барвником. Показано, що вплив кисню не може зводитися, як стверджується в літературних джерелах, лише до зниження чутливості МК AgBrI, і його роль у спектральній сенсibiliзації МК AgBrI не є такою однозначною. У рамках запропонованого механізму, певна варіативність виникає через те, що срібні центри  $\text{Ag}^+$  та  $\text{Ag}_2^+$ , різні за своєю структурою, беруть участь у процесах генерації-рекомбінації нерівноважних носіїв заряду, які взаємодіють з різними агрегатними формами барвника, адсорбованого на поверхні МК, і по-різному зазнають впливу кисню. Результати роботи будуть корисними для численних застосувань, що використовують такі МК, зокрема для оптимізації голографічних та спектрально-зональних фотоматеріалів, газофазних сенсорів та в системах перетворення сонячної енергії.

**Ключові слова:** мікрокристали галогенідів срібла, сенсibiliзація аніонними барвниками, низькотемпературна люмінесценція, обробка киснем, нерівноважні носії заряду, процеси генерації-рекомбінації.

УДК 538.9

**Лазаренко М. М., Забашта Ю. Ф., Вергун Л. Ю., Свечнікова О. С.**

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра молекулярної фізики, E-mail: [liena.vergun@knu.ua](mailto:liena.vergun@knu.ua)

ORCID: <sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0003-0719-3522>

<sup>2</sup> <https://orcid.org/0000-0003-2835-4057>

<sup>3</sup> <https://orcid.org/0009-0005-6086-6548>

<sup>4</sup> <https://orcid.org/0000-0002-2337-6727>

## **Зсувна пружність гелів та метод крутильних коливань**

Запропоновано варіант методу крутильних коливань для визначення модуля зсуву гелів. Визначення модуля зсуву гелів як параметра, що характеризує деформаційні властивості, є актуальним завданням у розробці

нових методів та препаратів для лікування деструкцій сполучної тканини, а також у тканинній інженерії. Задачею останньої, як відомо, є створення гелів, які б могли служити заміниками пошкодженої біологічної тканини. При вирішенні цієї задачі важливою характеристикою є реологічні параметри гелів, що створюються для цієї мети.

У статті наведено загальну характеристику методу крутильних коливань та його реалізацію з використанням різних експериментальних методик. Показано, що існує клас гелів, деформаційні властивості яких наближаються до властивостей твердого тіла. Умовно ці гелі названі високомодульними. Визначено особливості застосування методу крутильних коливань при дослідженні високомодульних гелів, які пов'язані зі зміною напруженого стану в системі.

Особливістю запропонованого у статті варіанту визначення модуля зсуву гелів є конкретні зразки. Ці зразки являють собою полімерні трубки, заповнені гелем. Кінці трубок закривають металеві пробки. Такий тип зразка мінімізує похибки, характерні для досліджень зсувної пружності гелів. У досліджуваному зразку площа, зайнята гелем між денцями металевих пробок, має форму циліндра та вільна від стискаючих напружень. Крім того, оскільки система полімер-розчинник розташована в трубіці, випаровування розчинника не відбувається. Концентрація полімеру в гелі дорівнює концентрації полімеру у вихідному розчині.

Запропонований варіант реалізовано за допомогою крутильного маятника. Розроблено метод розрахунку модуля зсуву на основі отриманих експериментальних даних частот вільних затухаючих коливань порожньої трубки та трубки, яка заповнена високомодульним гелем.

Запропонований варіант протестовано на прикладі желатинового гідрогелю. Значення модуля зсуву для желатинового гідрогелю з концентрацією 20% було отримано як  $G' = (1,7 \mp 0,2) \cdot 10^7$  Па, що узгоджується з модулем зсуву хрящової тканини.

**Ключові слова:** гель, модуль зсуву, крутильний маятник

**Вступ.** За визначенням [1] гель – це система «полімер-розчинник», в якій полімерні ланцюги утворюють сітку (каркас).

Актуальність дослідження гелів пов'язана, в першу чергу, з їх застосуванням в медицині [2], зокрема, в тканинній інженерії. Задачею останньої, як відомо, є створення гелів, які б могли служити заміниками пошкодженої біологічної тканини. При вирішенні цієї задачі на перший план виступають деформаційні властивості створюваних для цієї мети гелів.

Як відомо, при вивченні деформаційних властивостей фізичних систем використовують модель, в якій фізична система розглядається як суцільне середовище (континуум).

Візитною карткою такого середовища є його реологічне рівняння стану [3].

$$\sigma = \tilde{A}\varepsilon, \quad (1)$$

де  $\sigma$  – тензор напружень,  $\varepsilon$  – тензор деформації,  $\tilde{A}$  – оператор.

Коли йдеться про пружні та в'язкопружні деформації, оператор  $\tilde{A}$  є лінійним. В цьому випадку, якщо середовище є ізотропним і реалізується напружений стан зсуву, рівняння (1) набуває вигляду

$$\tau = \tilde{G}\gamma, \quad (2)$$

де  $\tau$  – дотичне напруження,  $\gamma$  – кут зсуву,  $\tilde{G}$  – оператор зсувного модуля.

При періодичному навантаженні з частотою  $\omega$  рівняння (2) виражається формулою

$$\tau = G^*\gamma, \quad (3)$$

де  $G^* = G' + iG''$  – комплексний зсувний модуль,  $G'$  – динамічний зсувний модуль,  $G''$  – зсувний модуль втрат.

Обидві складові  $G'$  та  $G''$  залежать від частоти

$$G' = G'(\omega), \quad (4)$$

$$G'' = G''(\omega). \quad (5)$$

Далі називатимемо  $G'$  зсувним модулем.

При  $\omega \rightarrow 0$  формула (3) набуває вигляду

$$\tau = G'(0)\gamma. \quad (6)$$

Позначимо через  $\tau_0$  границю пружності при зсуві. Згідно з рівністю (6) деформація  $\gamma_0$ , що відповідає границі пружності визначається формулою

$$\gamma_0 = \tau_0 / G'(0). \quad (7)$$

Отже, лінійна залежність (3) має місце лише в інтервалі  $\gamma < \gamma_0$ . При  $\gamma > \gamma_0$  залежність  $\tau = \tau(\gamma)$  стає нелінійною, і відповідно поняття «зсувний модуль» втрачає сенс.

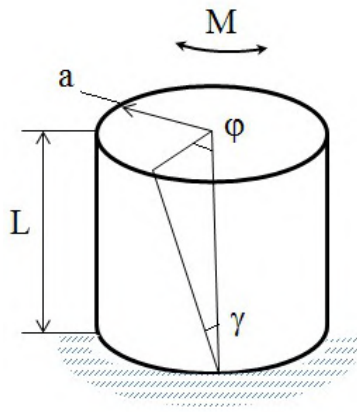
Для суцільних середовищ, що служать моделями гелів, має місце нерівність [1].

$$G' \ll G_S, \quad (8)$$

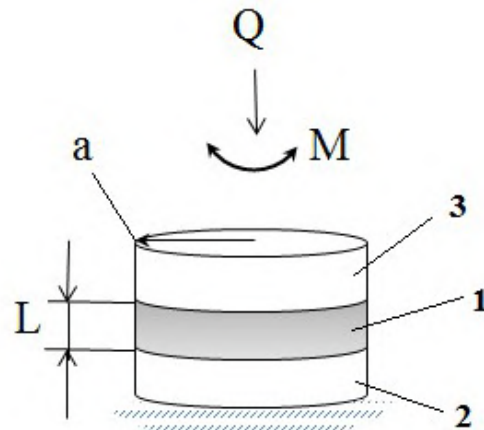
де  $G_S$  – зсувний модуль твердого тіла.

Згідно з нерівністю (8) гелі займають проміжне місце між твердими тілами та рідинами – для останніх зсувний модуль прийнято вважати рівним нулеві. Тому в фізиці гелів зсувний модуль відіграє особливу роль: він розглядається як характерна ознака речовин, які належать до класу гелів. Відповідно принципового значення набуває проблема експериментального визначення зсувного модуля гелів.

Про експериментальні методики, призначені для визначення зсувного модуля гелів, йдеться в даній статті. Вона є продовженням циклу, присвячених гелям робіт, опублікованих в Українському фізичному журналі в 2022-23рр.[4-6].



**Рис.1.** Загальна схема деформування зразка в методі крутильних коливань



**Рис.2.** Схема деформування зразка в реометрі: 1- зразок, 2,3-нижня та верхня пластини

**Загальна характеристика методу крутильних коливань.** Одним із методів, що використовуються для експериментального визначення зсувного модуля, є метод крутильних коливань [7]. Схему деформування досліджуваного зразка, характерну для цього методу, зображено на рис.1.

Нехай зразок має форму циліндра з радіусом  $a$  та довжиною  $L$ . Нижній переріз циліндра закріплено. До верхнього перерізу прикладено обертаючий момент  $M$ , який повертає верхній переріз відносно нижнього на кут  $\varphi$ . При цьому в кожній точці зразка виникає напружений стан зсуву, що характеризується кутом  $\gamma$ . Як видно з рис.1, між кутами  $\varphi$  та  $\gamma$  існує співвідношення

$$\gamma = \frac{a}{L} \varphi. \quad (9)$$

Напрямок обертання верхнього перерізу періодично змінюється, внаслідок чого циліндр зазнає крутильних коливань відносно осі. Амплітуда цих коливань зменшується по мірі наближення до нижнього перерізу. Параметром, який вимірюється в даному методі є кут  $\varphi$ .

Метод крутильних коливань широко використовується в дослідженнях зсувної пружності твердого тіла. Поширеним приладом, за допомогою якого цей метод реалізується є крутильний маятник. Його конструкція описана в роботі [7].

Вільні коливання крутильного маятника описують [7] рівнянням

$$I \frac{d^2 \varphi}{dt^2} = -C^* \varphi, \quad (10)$$

де  $C^* = C' + iC''$  - комплексна крутильна жорсткість зразка,  $I$ -момент інерції маятника. Розв'язок рівняння (10) має вигляд

$$\varphi = \varphi_0 \exp(i\omega^* t), \quad (11)$$

де  $\omega^* = \omega' + i\omega''$  - комплексна частота.

Підставляючи формулу (11) в рівняння (10), отримуємо

$$C' = I(\omega'^2 - \omega''^2), \quad (12)$$

$$C'' = 2I\omega'\omega''. \quad (13)$$

Зазвичай має місце нерівність  $\omega'' \ll \omega'$ , то ж формулу (12), як правило, записують у вигляді

$$C' = I\omega'^2. \quad (14)$$

Далі називатимемо  $C'$  просто жорсткістю. Теорія пружності [8] дає для жорсткості  $C'$  формулу:

$$C' = \frac{JG'}{L}. \quad (15)$$

де  $J$  – полярний момент інерції, який визначається рівністю

$$J = \frac{\pi a^4}{2}. \quad (16)$$

Метою експерименту є визначення частоти  $\omega'$  коливань маятника. Визначивши цю частоту, за допомогою формули (14) розраховуємо жорсткість  $C'$ . Підставивши  $C'$  в формулу (15), отримуємо значення зсувного модуля  $G'$ .

**Постановка питання.** Метод крутильних коливань також застосовується для визначення зсувного модуля гелів [9-17]. Поширеним приладом, за допомогою якого реалізується цей метод є реометр типу Physica MCR фірми “Anton Paar”.

Робоча комірка цього приладу (рис.2) складається з двох паралельних пластин у вигляді дисків з діаметром 25мм.

Досліджуваними зразками є гелеві плівки у формі дисків того ж діаметра, що й «пластинка»; товщина плівок  $2 \div 2.5$ мм.

Зразок розміщується на нижній пластині і притискається до неї верхньою пластиною із силою  $Q$ . В процесі вимірювання нижня пластина залишається нерухомою, а верхня пластина зазнає крутильних коливань, створюваних обертаючим моментом  $M$ .

Умовно розділимо гелі на два класи: низько- та високомолекулярні, для яких виконуються умови  $G' < 10kPa$  та  $G' > 10kPa$ .

Варіант методу крутильних коливань, який ґрунтується на застосуванні реометра призначений для дослідження низькомолекулярних гелів, про що свідчать результати згаданих вище робіт [9-17], де найбільш отримані значення  $G'$  мають порядок  $10kPa$ .

Мета даної роботи-розробити варіант методу крутильних коливань для дослідження високомолекулярних гелів.

**Особливості застосування методу крутильних коливань при дослідженні гелів.** При згаданому застосуванні виникають, принаймні три проблеми, позначені далі літерами А, В, С.

А. Зчеплення зразка з поверхнями пластини здійснюється силами тертя. Відповідно виміряне значення зсувного модуля залежить від сили  $Q$ . При малій величині  $Q$  стає можливим просковзування зразка відносно поверхонь пластин, що призведе до згаданих змін зсувного модуля. При збільшенні ж сили  $Q$  зсув замінюється складним напруженим станом, для якого формули методу крутильних коливань, що зв'язують  $\varphi$  та  $G'$ , стають непридатними. Застосування ж цих формул знову призведе до згаданих змін зсувного модуля.

В. Для дисків, які служать зразками, виконується наближена рівність  $a/L \approx 5$ . Цей факт, як це впливає з формули (9), свідчать про можливість появи значних деформацій  $\gamma$  при порівняно невеликих кутах  $\varphi$ . При цьому виникає небезпека перевищення граничного значення  $\gamma_e$ . Відповідно значення зсувного модуля, розрахунок якого не передбачає такої ситуації, виявляється спотвореним.

С. Як уже згадувалось серед параметрів, які визначають поведінку гелів, зсувний модуль посідає чільне місце, справляючи значний, якщо не вирішальний, вплив на протікання багатьох процесів у гелі. При цьому, принципово, важливою виявляється залежність зсувного модуля від концентрації  $c$  в гелі.

Позначимо через  $T$  температуру, через  $\Delta_S$  та  $\Delta_G$  – температурні інтервали, в яких система «полімер-розчинник» має відповідно золь- та гель структуру.

Як відомо, для виготовлення гелю необхідно виконати дві операції:

- 1) при температурі  $T_1 \in \Delta_S$  ввести полімер в розчинник (початкову концентрацію утвореного розчину позначимо через  $c_0$ );
- 2) витримати певний час утворену систему «полімер-розчинник» при температурі  $T_2 \in \Delta_G$ .

При утворенні гелевих плівок система «полімер-розчинник» має значну вільну поверхню, що сприяє випаровуванню розчинника. В принципі, застосовуючи певні засоби, можна загальмувати процес випаровування. Але запобігти процесу в повній мірі не вдається.

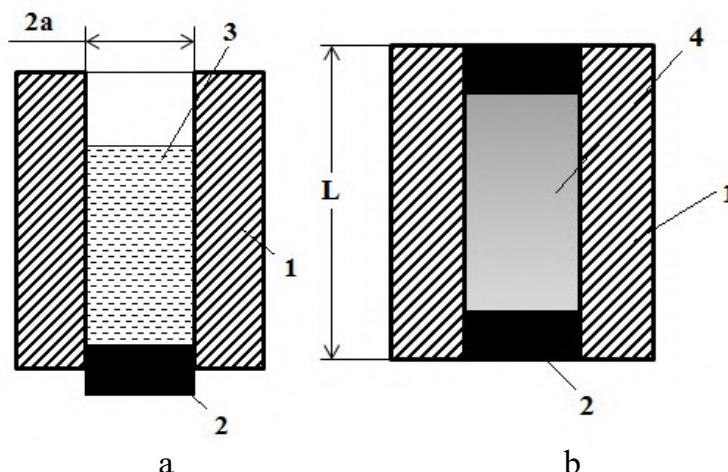
**Варіант методу крутильних коливань для дослідження високомодульних гелів.** Відмінною рисою цього варіанту є те, що досліджуваний зразок – це полімерна трубка, заповнена гелем. Згаданий варіант передбачає виконання наступних операцій:

1. трубка, нижній кінець якої закрито металевою пробкою, заповнюється полімерним розчином – золем при температурі  $T_1 \in \Delta_S$  (рис.3а);
2. трубка, яка заповнена полімерним розчином і обидва кінці якої закрито металевими пробками, витримується на протязі часу  $t_2$  при температурі  $T_2 \in \Delta_G$  (рис.3b);
3. після закінчення золь-гель переходу до трубки з утвореним гелем приєднуються затискачі (рис.4а; 4b);
4. трубка із приєднаними до неї затискачами розташовується в крутильному маятнику; нижній затискач приєднується до нерухомого дна робочої комірки, а верхній – до підвісу крутильного маятника (рис.4с).
5. Визначаємо частоту  $\omega'_1$  коливань маятника, в якому розташовано заповнену трубку;
6. Визначаємо частоту  $\omega'_2$  коливань маятника, в якому розташовано порожню трубку.

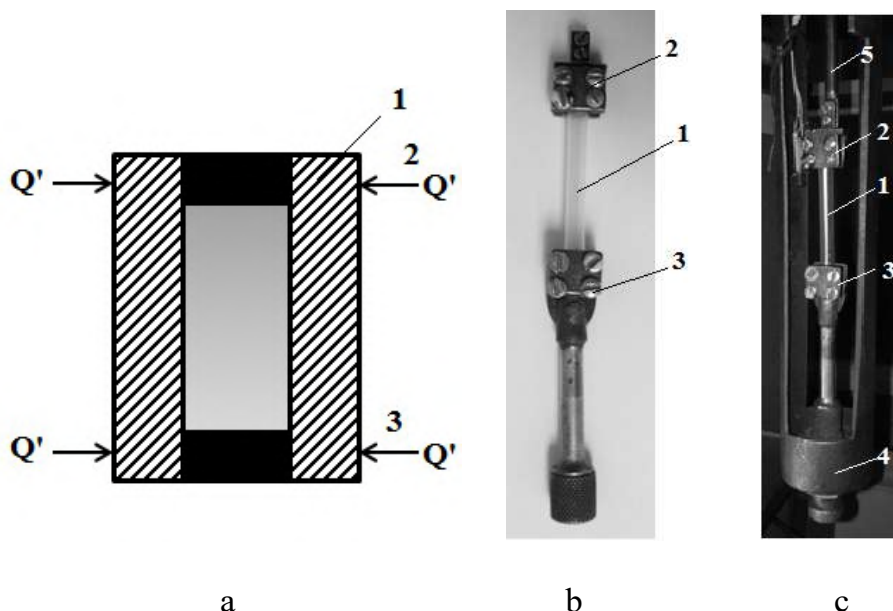
Розрахунок значення  $G'$  зсувного модуля гелю по вимірним значенням частот  $\omega'_1$  та  $\omega'_2$  проводимо наступним чином.

Позначимо через  $C'$ ,  $C'_1$  та  $C'_2$  жорсткості гелевого циліндра, заповненої та порожньої трубок. Очевидною є рівність

$$C'_1 = C' + C'_2. \quad (17)$$



**Рис.3.** Досліджуваний зразок: а-заповнення трубки золю, б – утворення гелю (1-трубка, 2- пробка, 3 – золь, 4- гель)



**Рис.4.** Приєднання до зразка затискачів (а, б) та розташування зразка в крутильному маятнику (с): 1-зразок, 2,3-верхній та нижній захвати, 4 –робоча комірка, 5 – підвіс крутильного маятника

Згадуючи формулу (14), запишемо рівність

$$C'_1 = I\omega_1'^2, \quad (18)$$

$$C'_2 = I\omega_2'^2. \quad (19)$$

Підставляючи рівності (18) та (19) у рівність (17), отримуємо формулу

$$C' = C'_2 \left( \frac{\omega_1'^2}{\omega_2'^2} - 1 \right). \quad (20)$$

Згідно з теорією пружності [4] маємо

$$C'_2 = \frac{J_2 G'_2}{L}. \quad (21)$$

де  $G'_2$  - зсувний модуль трубки,  $J_2$  – полярний момент інерції поперечного перерізу трубки.

Величина  $J_2$  визначається формулою

$$J_2 = \frac{\pi}{2} (b^4 - a^4). \quad (22)$$

де  $b$  –зовнішній радіус трубки.

Із порівняння формул (20),(21),(22) та (16) отримуємо формулу

$$G' = G'_2 \left( \frac{b^4}{a^4} - 1 \right) \left( \frac{\omega_1'^2}{\omega_2'^2} - 1 \right). \quad (23)$$

За допомогою (23) розраховується зсувний модуль гелю.

Покажемо, що в даному варіанту проблеми А, В, С про які йшлося вище, подолались.

А. Як видно з рис.3, у досліджуваному зразковій області, зайнята гелем має форму циліндра. Радіус  $a$  такого гелевого циліндра – це внутрішній радіус трубки, а довжина  $L$  – це відстань між денцями пробок, що закривають кінці трубок. Ця область вільна від стискаючих напружень. В цьому принципову роль відіграють металеві пробки – саме вони сприймають на себе сили стиску  $Q'$  (рис.4а), створені затискачами.

Отже, згаданий гелевий циліндр відповідає моделі (рис.1), на якій ґрунтується метод крутильних коливань, і отже, поведінку цього циліндра можна описувати, використовуючи теорію вказаного методу.

В. Застосовуючи даний варіант, ми отримуємо можливість суттєво підвищити точність експеримента, вибравши трубку, для якої виконується нерівність  $a/L \ll 1$ .

С. Завдяки тому, що система «полімер-розчинник» розташована в трубці, випаровування розчинника не відбувається. Тепер ми знаємо: концентрація  $c$  полімера в гелі дорівнює концентрації  $c_0$  полімера у вихідному розчині.

**Експеримент.** Досліджувався желатиновий гідрогель з концентрацією 20%. Желатин Bloom 200 виробництва Франція. Матеріал трубки – поліетилен.

Розміри зразка:  $a=2,3$ мм,  $b=2,5$  мм,  $L=35$ мм. Температурний режим виготовлення гідрогелю  $T_1 = 40^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 20^\circ\text{C}$ ,  $t_2 = 24$  год. Вимірювання проводилося при  $28^\circ\text{C}$ . Результати вимірювань приведені в табл. 1, де через  $\theta$  позначено час 10 коливань маятника, через  $\delta$  – середнє квадратичне відхилення величини  $\theta$ .

Провівши розрахунок за формулами (19, 21-23) по даним таблиці, для желатинового гідрогелю з концентрацією 20%, отримуємо значення зсувного модуля  $G' = (1,7 \mp 0,2) \cdot 10^7 \text{Pa}$ .

Отримане значення за своїм порядком не є винятковим для гелів. Як відомо [18], в загальних рисах структуру хрящової тканини можна представити як полімерний каркас, оточений рідиною. На цій підставі хрящову тканину прийнято відносити до гелів.

**Таблиця 1.** Результати вимірювань

	Трубка, заповнена гелем	Порожня трубка
$\theta$ , с	30.29	31.44
$\delta$ , с	0.13	0.12

Для модулів пружності останньої в огляді [18] приводять значення порядку  $10^6$  Па. Значення зсувного модуля  $2 \cdot 10^7$  Па для хрящової тканини отримано за допомогою методу крутильних коливань в [19].

Приведені дані і отримане в експерименті значення  $G'$  підтверджують тезу про існування високомодульних гелів.

**Висновок.** В роботі введено поняття «високомодульний гель» як гель, деформаційні властивості якого наближаються до властивостей твердого тіла. Актуальність дослідження таких гелів пов'язана із визначенням механізмів деструкції сполучних тканин в людському організмі, в тому числі і хрящової тканини, та методів і матеріалів для їх відновлення. Показано, що визначення деформаційних характеристик високомодульних гелів потребує застосування специфічних методів, які враховували б зміни напруженого стану під час структурних перетворень в системі в залежності від температури, концентрації полімеру та ін. Для реалізації цієї задачі, використовуючи метод крутильних коливань, запропоновано варіант визначення деформаційних характеристик високомодульних гелів та наведено його основні відмінності від інших експериментальних методик.

### Література:

1. *De Gennes P.G.* Scaling Concepts in Polymer Physics. – Cornell University Press. Ithaca-London, 1973. – 325p.
2. *Calo E., Khutoryansky V.V.* Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products// *Eur. Polym. J.* – 2014. – 65. – P.252-267.
3. *Булавін Л.А., Забашта Ю.Ф.* Фізична механіка полімерів. Київ. Видавничий центр «Київський університет», 1999. – 226с.
4. *Забашта Ю.Ф., Ковальчук В.І., Свєчнікова О.С., Булавін Л.А.* Визначення коефіцієнта поверхневого натягу полімерного гелю// *УФЖ.* – 2022. – 67(5). – С.365-369.
5. *Забашта Ю.Ф., Ковальчук В.І., Свєчнікова О.С., Булавін Л.А.* Застосування методу розсіяння світла для вивчення поверхневої структури гідрогелю// *УФЖ.* – 2022. – 67(6). – С.463-467.
6. *Забашта Ю.Ф., Ковальчук В.І., Копчанський П., Сафарик І., Лазаренко М.М., Вергун Л.Ю., Булавін Л.А.* Ламелярно-ланцюгові гідрогелі: особливості структури//*УФЖ.* – 2023. – 68(8). – С.538-544.
7. *Nowick A.S., Berry B.S.* Anelastic Relaxation in Crystalline Solids, Academic Press, New York-London, 1972. – 677p.
8. *Timoshenko S., Goodier J.* Theory of Elasticity, Mac Grow Hill Higher Education, 1970. – 519p.
9. *Akthar R et al.* Oscillatory nanoindentation of highly compliant hydrogels: A critical comparative analysis with rheometry//*J. Mater. Res.* – 2018. – 33(08). – P. 873-883.
10. *Souquir H. et al.* Two-step build-up of a thermoreversible polymer network: From early local to late collective dynamics // *Phys.Rev. E.* – 2015. – 91(4). – P. 042305-042309.
11. *Czerner M. et al.* Determination of Elastic Modulus of Gelatin Gels by Indentation Experiments//*Procedia Material Science.* – 2015. – 8. – P.287-296.
12. *Giband T., et al.* Rheoacoustic Gels: Tuning Mechanical and Flow Properties of Colloidal Gels with Ultrasonic Vibrations// *Phys.Rev. X.* – 2020. – 10. – P.011028-011049.
13. *Bertula K., et al.* Strain-Stiffening of Agarose Gels// *ACS Macro Letters.* – 2019. – 8. – P.670-675.

14. *Subramani R., et al.* The Influence of Swelling on Elastic Properties of Polyacrylamide Hydrogels// *Frontiers in Materials*. – 2020. – 7(212). – P.1-3.
15. *Hsu S., Jamieson A.* Viscoelastic behaviour at the thermal sol-gel transition of gelatin// *Polymer*. – 1993. – 34. – P.2602-2608.
16. *Almeida P. et al.* Fibrous Hydrogels under Multi-Axial Deformation: Persistence Length as the Main Determinant of Compression Softening// *Advanced Functional Materials*. – 2021. – 31. – P.2010527-201536.
17. *Zhu L., et al.* A high modulus hydrogel obtained from hydrogen bond reconstruction and its application in vibration damper// *RSC Advances*. – 2017. – 7. – P.3755-43763.
18. *Eschweiler J. et al.* The Biomechanics of Cartilage—An Overview// *Life*. – 2021. – 11. – P.2-14.
19. Булавін Л.А., Гнатюк К.І., Забашта Ю,Ф., Свєчнікова О.С., Цимбалюк В.І. Зсувний модуль та структура хрящової тканини// *УФЖ*. – 2022. – 67 (4). – P.277-283.

***M. M. Lazarenko, Yu. F. Zabashta, L. Yu. Vergun, O. S. Svechnikova***  
**Shear elasticity of gels and the method of torsional vibrations**

**SUMMARY**

A variant of the torsional oscillation method for determining the shear modulus of gels is proposed. Determining the shear modulus of gels as a parameter characterizing the deformation properties is an urgent task in the development of new methods and preparations for the treatment of connective tissue destruction, as well as in tissue engineering. The task of the latter, as is known, is to create gels that could serve as substitutes for damaged biological tissue. In solving this problem, an important characteristic is the rheological parameters of gels created for this purpose.

The article provides a general characteristic of the torsional oscillation method and its implementation using various experimental techniques. It is shown that there is a class of gels whose deformation properties approach the properties of a solid. Conventionally, these gels are called high-modulus. The features of the application of the torsional oscillation method in the study of high-modulus gels, which are associated with a change in the stress state in the system, are determined.

A feature of the proposed variant of determining the shear modulus of gels in the article is specific samples. These samples are polymer tubes filled with gel. The ends of the tubes are closed by metal plugs. This type of sample minimizes the errors characteristic of studies of the shear elasticity of gels. In the studied sample, the area occupied by the gel between the bottoms of the metal plugs has the shape of a cylinder and is free from compressive stresses. In addition, since the polymer-solvent system is located in the tube, evaporation of the solvent does not occur. The concentration of the polymer in the gel is equal to the concentration of the polymer in the original solution.

The proposed variant was implemented using a torsional pendulum. A method for calculating the shear modulus was developed based on the experimental data obtained on the frequencies of free damped oscillations of an empty tube and a tube filled with a high-modulus gel.

The proposed variant was tested on the example of a gelatin hydrogel. The shear modulus value for the gelatin hydrogel with a concentration of 20% was obtained as  $G' = (1,7 \mp 0,2) \cdot 10^7 Pa$ , which is consistent with the shear modulus of cartilage tissue.

**Keywords:** gel, shear modulus, torsional pendulum

УДК (544.351.3+541.182):621.564

**Хлієва О. Я.<sup>1\*</sup>, Шестопалов К. О.<sup>2</sup>, Хлієв Н. О.<sup>3</sup>, Корнієвич С. Г.<sup>4</sup>**

<sup>1,2,4</sup>Національний університет «Одеська морська академія», Одеса, Україна

<sup>3</sup>Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, Одеса, Україна

\*E-mail: khliyev@ukr.net

ORCID: <sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0002-3592-4989>

<sup>2</sup> <https://orcid.org/0000-0002-2157-9344>

<sup>3</sup> <https://orcid.org/0000-0002-0862-8244>

<sup>4</sup> <https://orcid.org/0000-0002-6803-0041>

## **Експериментальне дослідження розчинності фулерену C<sub>60</sub> у холодильних мастилах та розчинах вуглеводневих холодоагентів з мастилом**

Використання нанодобавок до компресорного мастила є перспективним способом підвищення ефективності парокомпресійних холодильних систем. Фулерен C<sub>60</sub> є перспективною добавкою до мастила для зменшення зношування та тертя в компресорі. Для застосування цієї добавки важливим є експериментальне дослідження розчинності C<sub>60</sub> у мастилі та холодоагенті. Для мінеральних мастил було зафіксовано відносно високий «видима максимальна розчинність» C<sub>60</sub>, який складав 0,13 мас. % для ХФ16-12 та 0,164 мас. % для Suniso 3 GS. Для алкілбензольного мастила Reniso SP 46 розчинність виявилася дуже низькою — 0,00229 мас. %. Для поліолефірних мастил результат залежав від марки: 0,0684 мас. % для ProEco RF 22 S та менше ніж 0,03 мас. % для Planetelf ACD 100 FY. Ультразвукова обробка мастила з C<sub>60</sub> сприяла утворенню пересичених колоїдних розчинів, які, залежно від марки мастила, або характеризувалися довготривалою стабільністю, або швидко переходили в істинний розчин із випадінням осаду C<sub>60</sub>. Експерименти показали, що масова частка C<sub>60</sub>, яка відповідає «видимій максимальній розчинності» за умов навколишнього середовища, залежить не тільки від типу мастила, а й від присадок. Розчинення мастила Suniso 3GS із вмістом 0,164 мас. % C<sub>60</sub> у пентані в об'ємному співвідношенні 1:9 не призвело до швидкого утворення агрегатів C<sub>60</sub>. Проте через добу в розчині з'явився осад C<sub>60</sub>, який повністю розчинився в мастилі після випаровування пентану. Аналогічно, розчинення мастила ProEco RF 22 S із вмістом 0,0684 мас. % C<sub>60</sub> у пропані не спричинило осадження C<sub>60</sub> протягом 3 годин. Після випаровування пропану мастило залишалося без осаду. Проведений експеримент моделює процес «розчинення C<sub>60</sub> ⇌ кластеризація C<sub>60</sub>» у реальній холодильній системі, що дозволяє розглядати C<sub>60</sub> як перспективну добавку до компресорного мастила.

**Ключові слова:** фулерен C<sub>60</sub>; вуглеводневий холодоагент; холодильне компресорне мастило; розчинність; видима максимальна розчинність; колоїдна система

**Вступ.** Компресорні мастила грають дуже важливу роль в надійності роботи та ефективності парокомпресорних холодильних машин. Граничне тертя в холодильних компресорах може виникати під час запуску або зупинки в контактах пар поршень-циліндр, клапан-сідло або інших парах компресора, особливо в зонах високої температури, коли масляна плівка занадто тонка. Це основне джерело зносу деталей компресора. Для зменшення зносу під час граничного тертя використовуються добавки (присадки). Протягом останнього десятиліття наномастила – мастила з домішками наночастинок – активно вивчаються як потенційні кандидати для зменшення втрат на тертя та зношування у різноманітному

обладнанні. Однак, складність застосування наночастинок для холодильних компресорних мастил пов'язана з вимогами до їх чистоти, стабільності при низьких температурах та сумісності/розчинності з холодоагентами.

Застосування  $C_{60}$  як добавки до компресорних холодильних мастил є перспективним та обумовлене наступними причинами. По-перше, ряд досліджень показали покращення трибологічних характеристик мастил з домішками  $C_{60}$  в умовах граничного тертя [1, 2, 3, 4, 5]. По-друге, добавки  $C_{60}$  незначно змінюють в'язкість мастил [1, 6] на відміну від добавок інших вуглецевих наночастинок або наночастинок оксидів металів, присутність яких призводить до значного збільшення в'язкості. У-третьє, здатність утворювати істинні розчини або колоїдно стабільні системи в органічних розчинниках [7] та, як окремий випадок, у мастилах без поверхнево-активних речовин [1, 6]. Це вигідно відрізняє фулерен  $C_{60}$  від «класичних» наночастинок. В-четвертих, існує декілька робіт, які показують покращення загальної ефективності холодильного обладнання при додаванні  $C_{60}$  до компресорного мастила [5, 8, 9].

На сьогодні є прогалини у розумінні процесів, що відбуваються у мастилі та холодоагенті при розчиненні у них  $C_{60}$ , які стримують практичне впровадження  $C_{60}$  як присадки.  $C_{60}$  частково розчинний у мінеральних, алкілбензолних та поліолефірних мастилах [1–6, 10] та має дуже погану розчинність у гідрофторвуглецевих та гідровуглецевих холодоагентах [11]. У холодильній системі компресорне мастило завжди змішується з холодоагентом у компресорі. При цьому, якщо в мастилі присутній розчинений  $C_{60}$ , то у зв'язку з поганою розчинністю  $C_{60}$  у холодоагентах очікується агломерація  $C_{60}$ . Цей ефект є небажаним. Після википання холодоагенту у випарнику мастило повертається до компресора. Перетворення «молекули  $C_{60} \rightleftharpoons$  кластери  $C_{60} \rightleftharpoons$  агрегати  $C_{60}$ » під час змішування розчину мастило/ $C_{60}$  з холодоагентом, під час кипіння холодоагенту з мастила та протягом циркуляції розчину мастило/ $C_{60}$ /холодоагент в холодильній системі з урахуванням змін тиску та температури залишаються невивченими.

Дана робота зосереджена на експериментальному дослідженні розчинності  $C_{60}$  у трьох типах холодильних компресорних мастил, призначених для використання з гідровуглецевими холодоагентами, та дослідженні поведінки  $C_{60}$  при змішуванні цих мастил з вуглеводневими холодоагентами.

**1. Розчинності  $C_{60}$  у змащувальних мастилах та холодоагентах.** Ароматичні сполуки, як неполярні, так і слабкополярні, є «хорошими» розчинниками для  $C_{60}$ , а насичені вуглеводні та речовини, які є донорами водневих зв'язків, проявляють себе як «погані» розчинники  $C_{60}$  [7]. Однак, чим більша молекулярна маса насичених вуглеводнів та їх розгалуження, тим краще  $C_{60}$  розчиняється в них [7]. На сьогодні існує декілька уявлень про природу розчинів фулеренів у «хороших» розчинниках [7]. Перше уявлення полягає у тому, що фулерени в розчинах перебувають у стані термодинамічної рівноваги у формі кластерів. Друга група дослідників дійшла висновку, що фулерени в розчинах перебувають у вигляді невеликих асоціатів кількох молекул, які мають «безсумнівно рівноважну» природу. Третє уявлення полягає у тому, що у «хороших» розчинниках при рівноважному розчиненні фулеренів утворюються лише молекулярні розчини, а ріст кластерів

у низькополярних розчинниках, ймовірно, відповідає переходу до слабо перенасиченого стану.

Переважає більшість наявних на сьогодні досліджень показує добру розчинність  $C_{60}$  у різноманітних змащувальних мастилах [1-6], хоча зустрічаються роботи з протилежним результатом [12]. Зрозуміло, що комерційні мастила мають різноманітний склад, тому узагальнювати ці результати неможливо. Холодильні компресорні мастила (мінеральні, алкілбензолні або поліальфаолефіни) зазвичай неполярні або слабкополярні. Оскільки молекули  $C_{60}$  неполярні, очікується, що вони матимуть відносно високу концентрацію насичення без кластеризації та агрегації у таких мастилах. Деякі сучасні синтетичні мастила, такі як поліолефіни, мають помірну полярність для взаєморозчинення з гідрофторвуглецевими холодоагентами (наприклад, R134a), тому, очікується, що  $C_{60}$  буде у них розчинятися погано.

Щодо системи холодоагент/компресорне мастило, можна очікувати відносно хорошу розчинність  $C_{60}$  в мастилі (залежно від хімічного складу мастила) та поганої розчинності у вуглеводневих та гідрофторвуглецевих холодоагентах. Різна розчинність  $C_{60}$  в холодоагенті та компресорному мастилі є критичною проблемою при розробці та подальшому використанні такого мастила у холодильних системах. Відомо, що змішування розчинів  $C_{60}$  в «хороших» розчинниках з великою кількістю «поганих» розчинників може призводити до появи колоїдних систем [7]. Це може не бути проблемою, за умови, що  $C_{60}$  повторно розчиниться в мастилі після википання холодоагенту у випарнику. Однак детальне це питання поки не досліджено.

**2. Матеріали та методика дослідження.** У дослідженні були використані наступні матеріали:

- п'ять комерційних холодильних компресорних мастил (інформацію від постачальників наведено в табл. 1);

**Таблиця 1.** Основні характеристичні параметри п'яти комерційних компресорних холодильних мастил

Марка мастила (комерційна назва)	ХФ16-12 виробництва Agrinol	Suniso 3 GS	Reniso SP 46	ProEco RF 22 S	Planetelf ACD 100 FY
Тип мастила	Мінеральне	Мінеральне	Алкілбензолне	Поліол-ефірне	Поліолефірне
В'язкість, $\text{мм}^2/\text{с}^1$	16 при $50^\circ\text{C}$	30 при $40^\circ\text{C}$	46 при $40^\circ\text{C}$ , 5.1 при $100^\circ\text{C}$	22.3 при $40^\circ\text{C}$ , 4.1 при $100^\circ\text{C}$	101 при $40^\circ\text{C}$
Густина при $20^\circ\text{C}$ , $\text{кг}/\text{м}^3$	890...900	910	872	949	957
Температура спалаху, $^\circ\text{C}$	174	178	175	204	>260
Температура кристалізації, $^\circ\text{C}$	-42	-48	-42	-57	-36

- фулерен  $C_{60}$  (придбаний у компанії Sigma-Aldrich, США), чистота  $0.999 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ ;
- n-пентан, холодоагент R601, чистота  $0.998 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ ;
- n-пропан, холодоагент R290, чистота  $0.998 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ .

Під час приготування розчинів  $C_{60}$ /мастило масу компонентів зважували за допомогою електронних ваг з точністю приладу  $0,5 \text{ мг}$ . Для розчинення  $C_{60}$  при приготуванні певних зразків використовувалася ультразвукова ванна Codison CD 4800 (частота  $42 \text{ кГц}$ , потужність  $0.07 \text{ кВт}$ ). Час обробки складав від 3 до 9 годин. Для інших зразків використовувалася магнітна мішалка. Для вимірювання оптичної густини зразків з метою контролю зміни вмісту  $C_{60}$  з часом використовувалися спектрофотометри Shimadzu UV-120-02 та Ulab102UV. Усі дослідження розчинності  $C_{60}$  у мастилі проводилися при кімнатній температурі  $19 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**3. Отримані результати та їх обговорення.** Далі окремо розглянуті результати дослідження розчинності  $C_{60}$  з п'ятьма різними мастилами, а також розчинності двох мастил з вмістом  $C_{60}$  з холодоагентами.

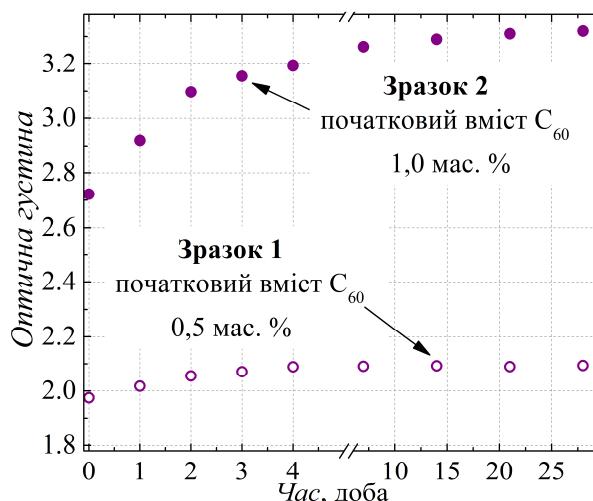
*ХФ16-12 (мінеральне мастило).* Для мастила ХФ16-12 було створено серію зразків з різним вмістом  $C_{60}$ . Для розчинення  $C_{60}$  використовувалася ультразвукова обробка. Усі зразки з масовою часткою  $C_{60}$  понад  $0,50 \text{ мас. \%}$  характеризувалися появою осаду  $C_{60}$  через деякий час після ультразвукової обробки. Відомо, що ультразвукова обробка може сприяти утворенню перенасичених розчинів  $C_{60}$  з подальшою кластеризацією й агрегацією та випадінням цих агрегатів у осад [7]. Зразок з вмістом  $C_{60}$   $0,50 \text{ мас. \%}$  характеризувався відсутністю осаду протягом довгого часу зберігання, але не мав прозорості, що пояснюється наявністю кластерів  $C_{60}$  та нанорозмірних агрегатів (колоїдний розчин) – рис. 1. Найвища концентрація  $C_{60}$  в мастилі, при якій не спостерігалось осаду та розчин був візуально прозорим, складала  $0,13 \text{ мас. \%}$ . Вимірювання оптичної густини зразків при довжині хвилі  $397 \text{ нм}$  протягом 6 місяців підтвердили відмінну стабільність зразків з  $0,5 \text{ мас. \%}$  та  $0,13 \text{ мас. \%}$   $C_{60}$  (значення оптичної густини не змінювалося).

*Suniso 3 GS (мінеральне мастило).* Було створено серію зразків з вмістом  $C_{60}$  від  $0,10$  до  $1,0 \text{ мас. \%}$  з використанням періодичного механічного перемішування. За відсутності ультразвукової обробки розчинення  $C_{60}$  в мастилі було повільним. Розчинення  $C_{60}$  до стану насичення відбувалося більше тижня, що було підтверджено вимірюванням величини оптичної густини зразків при довжині хвилі  $400 \text{ нм}$  – рис. 2. Перед кожним вимірюванням розчини витримувалися близько 12-14 годин без перемішування, зразки відібралися з верхньої частини пробірки, ні дні якої залишався осад  $C_{60}$ . Повне розчинення  $C_{60}$  спостерігалось лише для розчину з  $0,10 \text{ мас. \%}$   $C_{60}$ .

З рис. 2 видно, що концентрація насичення залежить від надлишку  $C_{60}$  у розчині. При початковому вмісті  $C_{60}$  в мастилі  $1,0 \text{ мас. \%}$  (зразок 2) оптична густина зразка була вищою, ніж при початковому вмісті  $C_{60}$   $0,5 \text{ мас. \%}$  (зразок 1). Це суперечить уявленню про те, що концентрація насичення визначається рівновагою між розчиною речовиною та її твердою фазою і не залежить від кількості надлишку твердої речовини. У дослідженні [7] підкреслюється, що через повільну кінетику розчинення та потенційне утворення кластерів та агрегатів (у вигляді



**Рис. 1.** Мاستило ХФ16-12 з вмістом 0.5 мас. %  $C_{60}$  (ліве) та 0.13 мас. %  $C_{60}$  (праве) після зберігання протягом 2 місяців

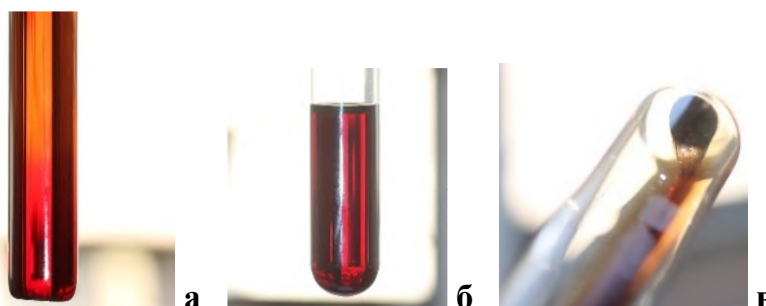


**Рис. 2.** Залежність оптичної густини зразків мастила Suniso 3 GS/ $C_{60}$  від часу (довжина хвилі 400 нм, довжина оптичного шляху комірки 3.087 см), початковий вміст  $C_{60}$  0.5% для Зразка 1 та 1.0% для Зразка 2

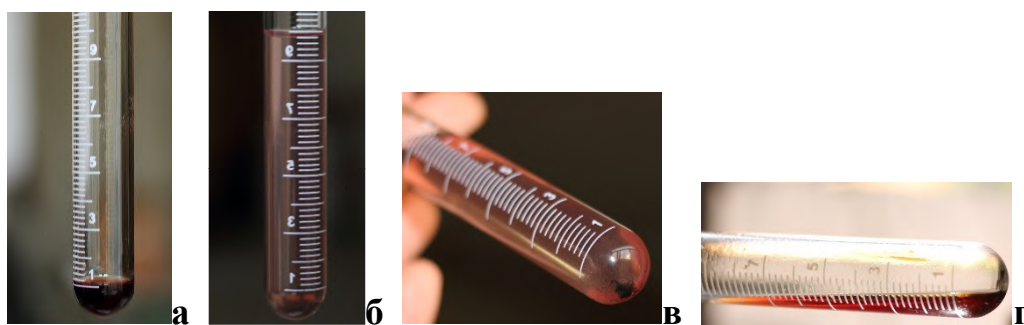
колоїдних частинок) може існувати залежність концентрації насичення від надлишку  $C_{60}$ . Однак ці явища пояснюються кінетичними та колоїдними ефектами, а не змінами термодинамічної концентрації насичення. У цьому випадку можна використовувати термін «видима максимальна розчинність».

Зображення трьох зразків мастила, що містить  $C_{60}$ , після їх тривалого зберігання (близько року) показано на рис. 3. Для зразка з вмістом 0.1 мас. %  $C_{60}$  утворилася помітна візуальна стратифікація прозорості за висотою пробірки, осад відсутній. Таке розшарування можна пояснити зміною концентрації насичення  $C_{60}$  протягом часу через зміну зовнішньої температури (утворення агрегатів  $C_{60}$  їх осад та повторне розчинення) та достатньо великою в'язкістю мастила.

Для мастила Suniso 3 GS з початковим вмістом  $C_{60}$  1,0 мас.% було визначено «видиму максимальну розчинність». Мاستило було відокремлене від осаду, осад багаторазово промитий пентаном (розчинність  $C_{60}$  у пентані надзвичайно низька, 0,004 г/л [11]), відфільтрований та зважений. «Видима максимальна розчинність» для мастила Suniso 3 GS становила 0.164 мас. %.



**Рис. 3.** Зображення зразків мастила Suniso 3 GS через приблизно 1 рік зберігання: а) 0.1 мас.%  $C_{60}$  (осад відсутній, спостерігається розшарування насичення розчину по висоті); б) 0.5 мас.%  $C_{60}$  (присутній осад); в) осад на дні пробірки зі зразком 0.5 мас.%  $C_{60}$ ; г) 1.0 мас.%  $C_{60}$  (присутній осад)



**Рис. 4.** Зображення зразків мастила Suniso 3 GS з вмістом 0.164 мас. %  $C_{60}$  у розчині з пентаном: а) мастило до змішування з пентаном; б) розчин мастило/пентан відразу після приготування; в) розчин мастило/пентан через добу після приготування (наявний осад); г) мастило після випарування пентану

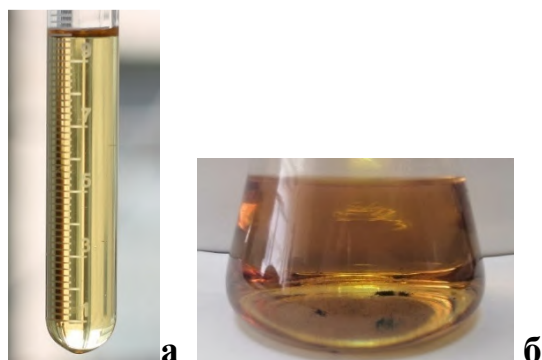
Наступний етапом було дослідження розчинності мастила Suniso 3 GS, що містить 0,164 мас.%  $C_{60}$ , у пентані («поганому» розчиннику та модельному холодоагенті з групи вуглеводнів). Приблизно 1 мл мастила поступово змішували з пентаном до досягнення кінцевого об'ємного співвідношення між мастилом та пентаном 1:9 - рис. 4. Протягом першої години після отримання розчину осаду  $C_{60}$  не спостерігалось. Однак наступного дня осад у розчині утворився осад – рис. 4.в. Нагрівання розчину в повітряному термостаті при 60 °С (нормальна температура кипіння пентану 36,1 °С) призвело до кипіння пентану. Бульбашкове кипіння пентану супроводжувалося активним перемішуванням розчину. Після повного випаровування пентану осаду  $C_{60}$  в мастилі не спостерігалось - рис. 4.г.

Відсутність кластеризації та агрегації  $C_{60}$  відразу після змішування мастила з пентаном можна пояснити тим, що молекули мастила можуть адсорбуватися на поверхні молекул  $C_{60}$ , утворюючи стабілізуючий шар, який запобігає їх кластеризації. Це «покриття» створює кінетичний бар'єр для кластеризації навіть у пересичених розчинах. Однак, з часом локальні коливання концентрації  $C_{60}$  призводять до утворення тимчасових кластерів. Вони можуть виступати в ролі центрів для подальшої агрегації  $C_{60}$ . Позитивним ефектом для практичного застосування  $C_{60}$  як добавки до холодильних мастил є те, що видалення "поганого" розчинника, перемішування під час кипіння та підвищення температури сприяли розчиненню  $C_{60}$  в мастилі.

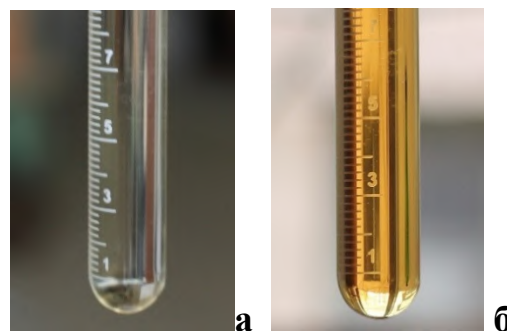
*RENISO SP46 (алкілбензоліне)*. Було підготовлено п'ять зразків з вмістом  $C_{60}$  від 0,0012 до 0,0092 мас. %. Для пришвидшення розчинення використовувалася ультразвукова обробка. Метою було визначення концентрації  $C_{60}$ , яка відповідає стану насичення.

Розчинність  $C_{60}$  в мастилі RENISO SP46 виявилася дуже низькою - близько 0,00229 мас. %. Очікувалося, що розчинність  $C_{60}$  буде високою, оскільки алкілбензоли є практично неполярними, і бензоліне кільце їх молекул мало б сприяти розчиненню  $C_{60}$  [11, 13]. Однак в роботах [11, 13] розглядалися алкілбензоли з коротким алкільними радикалами (до C5).

Отриманий результат можна пояснити тим, що у алкілбензоліних мастилах молекули зазвичай мають довгі алкільні радикали (C8–C16). Тому ці молекули є



**Рис. 5.** Зображення мастила зразків RENISO SP46: а) мастило з вмістом  $C_{60}$  0.00229 мас.%; б) мастило з вмістом  $C_{60}$  01729 мас. % (наявний осад) після зберігання більш ніж 2 роки



**Рис. 6.** Зображення зразків мастила ProEco RF 22 S: а) чисте мастило; б) мастило з вмістом 0,0684 мас. %  $C_{60}$  після зберігання більш ніж 2 роки

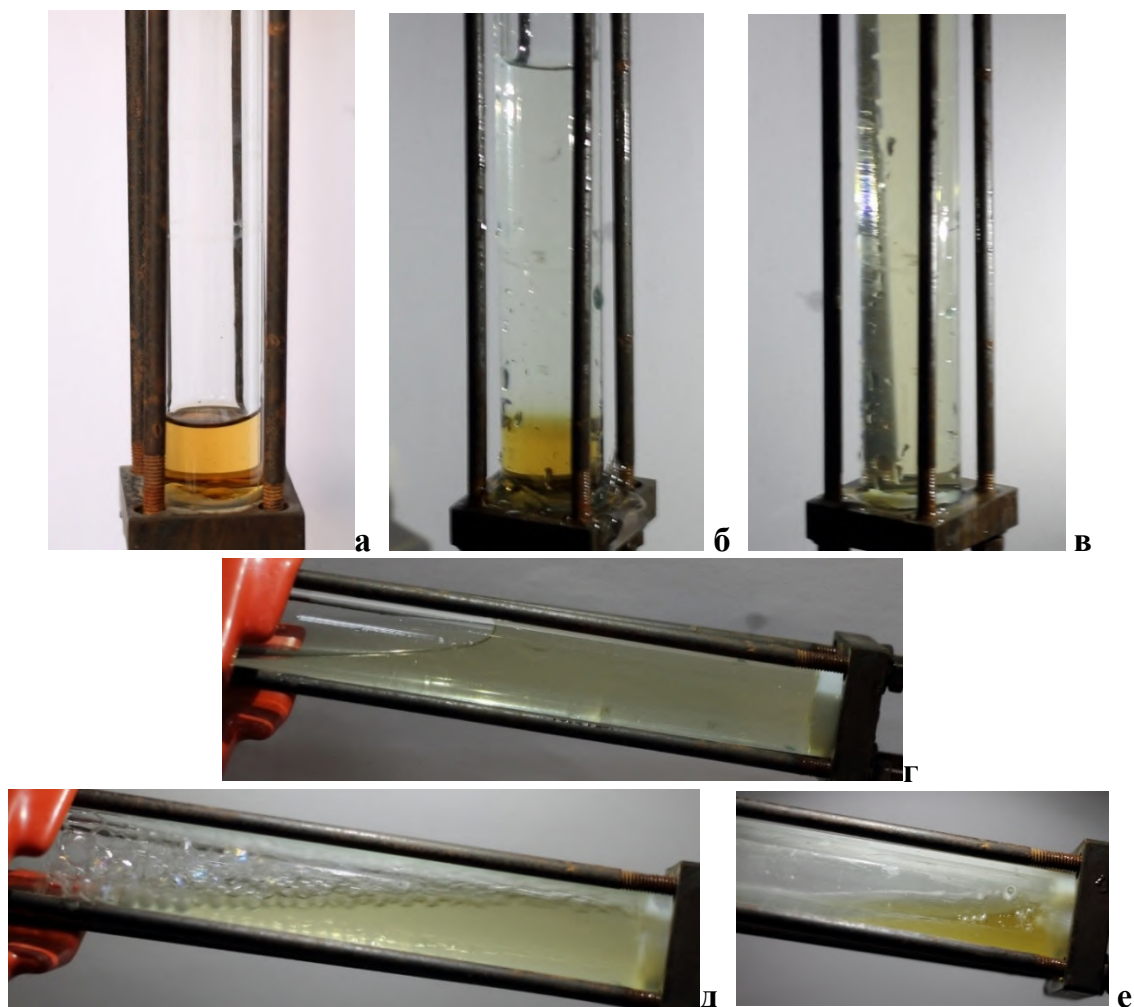
більш «об'ємними», що може призвести до стеричної перешкоди та зробити ароматичне кільце менш доступним для  $\pi$ - $\pi$  взаємодії з молекулою  $C_{60}$ , тобто, негативно вплинути на розчинність  $C_{60}$ . Крім того, мастило RENISO SP46 містить добавки, такі як CAS #68937-41-7 (Tris(4-isopropylphenyl) phosphate) у концентрації від 0,5% до 1,5%. Ця речовина є полярною і може значно знизити розчинність  $C_{60}$ .

*ProEco RF 22 S (поліолефірне)*. Було приготовано п'ять зразків з вмістом  $C_{60}$  від 0,0108 до 0,1071 мас. % з використанням ультразвукової обробки. Концентрація, при якій був отриманий розчин мастила без осаду склала 0,0684 мас. % - рис. 6. На відміну від мастила ХФ16-12, ультразвукова обробка не сприяла отриманню колоїдних розчинів з довготривалою стабільністю. Усі розчини  $C_{60}$  з концентрацією більше 0,0684 мас. % у мастилі ProEco RF 22 S після зберігання певний час були прозорими з осадом нерозчиненого  $C_{60}$ .

Наступний етап був присвячений дослідженню розчинності мастила ProEco RF 22 S, що містить 0,0684 мас.%  $C_{60}$ , у пропані («поганому» розчиннику та холодоагенті з групи вуглеводнів). Приблизно 20 мл мастила поступово змішували з пропаном у товстостінній комірці, зануреної у крижану суспензію (температура 0 °С) до досягнення кінцевого об'ємного співвідношення між мастилом та пентаном 1:9 - рис. 7. Протягом трьох годин осаду  $C_{60}$  не спостерігалось – рис. 7.г.

Далі для видалення пропану вентиль комірки відкрили, що призвело до википання пентану при атмосферному тиску – рис. 7.д (нормальна температура кипіння пропану – 42 °С). Таке кипіння імітує процес википання холодоагенту з розчину холодоагент/мастило у випарниках холодильних машин, де тиск кипіння зазвичай незначно перевищує атмосферний. Після повного википання пропану осаду  $C_{60}$  у мастилі, що залишилося у комірці, не спостерігалось – рис. 7.е. Показник оптичної густини масла, виміряний до та після його змішування з пропаном, виявився однаковим.

*Planetelf ACD 100 FY (поліолефірне)*. Було створено один зразок з надлишком  $C_{60}$  у розчині методом механічного переміщення без ультразвукової обробки – рис. 8. Після довготривалої витримки розчин характеризувався малим



**Рис. 7.** Зображення зразків мастила ProEco RF 22 S з вмістом 0,0684 мас. %  $C_{60}$  у розчині з пропаном: а) мастило до змішування з пропаном; б) суміш мастило/пропан у процесі додавання пропану; в) розчин мастило/пропан після приготування та перемішування; г) розчин мастило/пропан через три години спостереження (температура  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); д) кипіння розчину мастило/пропан при атмосферному тиску; е) мастило після википання пропану

вмістом  $C_{60}$ , менше 0,03 мас.% (концентрація визначена як описано вище для мастила Suniso 3 GS). У зв'язку з малим вмістом  $C_{60}$ , подальше дослідження для цього мастила на даному етапі не проводилося.

Отримані результати свідчать про те, що  $C_{60}$  складно розглядати як добавку до комерційної холодильної компресорної мастила без розуміння її складу (хімічного складу базового мастила та застосованих присадок). Навіть для мастил одного типу по хімічному складу в роботі були отримані суттєво різні результати розчинності  $C_{60}$ . Неочікуваним та-



**Рис. 8.** Зображення зразку мастила Planetelf ACD 100 FY з вмістом 0,5 мас. %  $C_{60}$  через 1 рік зберігання (більша частина  $C_{60}$  в осаді)

кож був той факт, що а алкілбензолному мастилі розчинність  $C_{60}$  була гірше, ніж у поліолефірному.

Таким чином, можна зробити висновок, що на перших етапах перспективним є вивчення розчинності  $C_{60}$  у базових мастилах, а потім аналіз перспективних присадок до мастил.

**Висновки.** Було проведено експериментальне дослідження розчинності  $C_{60}$  у п'яти комерційних холодильних компресорних мастилах, призначених для використання з вуглеводневими холодоагентами, а також стійкості  $C_{60}$  к кластеризації та агрегації у розчинах мінерального мастила з пентаном та поліолефірного мастила з пропаном (вуглеводневі холодоагенти). На основі отриманих результатів можна сформулювати наступні висновки.

1. Масова частка  $C_{60}$ , яка відповідає «видимій максимальній розчинності» при  $19\pm 4$  °C, є відносно високою для мінеральних мастил: 0,13 мас.% для ХФ16-12) і 0,164 мас. % для Suniso 3 GS. Для алкілбензолного мастила на прикладі Reniso SP 46 «видима максимальна розчинність» дуже низька 0,00229 мас.%. Для поліолефірних мастил отриманий різний результат в залежності від марки мастила: 0,0684 мас. % для ProEco RF 22 S та менш ніж 0,03 мас. % для Planetelf ACD 100 FY. Присадки до комерційних мастил оказують суттєвий вплив на розчинність  $C_{60}$ .

2. Ультразвукова обробка для прискорення розчинення  $C_{60}$  в мастилі сприяла отриманню пересичених колоїдних розчинів, які відрізнялися довготривалою стабільністю в залежності від марки мастила. Колоїдний розчин мастила ХФ16-12 з вмістом 0,50 мас.%  $C_{60}$  проявив себе як стабільна системам при довготривалому зберіганні (6 місяців), в той час як для пересичених колоїдних розчині  $C_{60}$  у мастилах ProEco RF 22 та RENISO SP46 було характерно випадання осаду протягом першого тижня зберігання.

3. Розчинення мінерального мастила Suniso 3GS з вмістом 0,164 мас.%  $C_{60}$  пентаном у об'ємному співвідношенні 1:9 не призвело до швидкого осадження агрегатів  $C_{60}$ . Однак, через добу в розчині з'явився осад  $C_{60}$ , який повністю розчинився в мастилі після википання пентану. Аналогічно розчинення поліолефірного мастила ProEco RF 22 S з вмістом 0,0684 мас. %  $C_{60}$  пропаном не призвело до осадження  $C_{60}$  протягом 3 годин. Після википання пропану мастило осаду не мало. Проведений експеримент моделює перетворення « $C_{60}$  розчинення  $\rightleftharpoons$   $C_{60}$  кластеризація» в реальній холодильній системі, що дозволяє розглядати  $C_{60}$  як перспективну добавку до холодильного компресорного мастила.

4. Проведені дослідження виявили пробіли, які потребують подальшого вивчення з метою можливості практичного застосування  $C_{60}$  як домішки до холодильних компресорних мастил: потрібно вивчити розчинність  $C_{60}$  у базових мастилах (мінеральних, алкілбензолних та поліолефірних) без присадок; вивчити вплив присадок до мастил на розчинність  $C_{60}$  у базових мастилах.

#### Література:

1. *Ku B. C., Han Y. C., Lee J. E., Lee J. K., Park S. H., Hwang Y. J.* Tribological effects of fullerene ( $C_{60}$ ) nanoparticles added in mineral lubricants according to its

- viscosity // *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* – 2010. – Vol. 11. – P. 607-611.
2. *Gulzar M., Masjuki H. H., Kalam M. A., Varman M., Zulkifli N. W. M., Mufti R. A., Zahid R.* Tribological performance of nanoparticles as lubricating oil additives // *J. Nanopart. Res.* – 2016. – Vol. 18. – P. 223.
  3. *Zhai W., Srikanth N., Kong L. B., Zhou K.* Carbon nanomaterials in tribology // *Carbon.* – 2017. – Vol. 119. – P. 150-171.
  4. *Ginzburg B. M., Shibaev L. A., Kireenko O. F., Shepelevskii A. A., Baidakova M. V., Sitnikova A. A.* Antiwear effect of fullerene C<sub>60</sub> additives to lubricating oils // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2002. – Vol. 75. – P. 1330-1335.
  5. *Xing M., Wang R., Yu J.* Application of fullerene C<sub>60</sub> nano-oil for performance enhancement of domestic refrigerator compressors // *Int. J. Refrig.* – 2014. – Vol. 40. – P. 398-403.
  6. *Zhelezny V., Khliyeva O., Lukianov M., Motovoy I., Ivchenko D., Faik A., Grosu Y., Nikulin A., Moreira A.L.* Thermodynamic properties of isobutane/mineral compressor oil and isobutane/mineral compressor oil/fullerenes C<sub>60</sub> solutions // *Int. J. Refrig.* – 2019. – Vol. 106. – P. 153 – 162.
  7. *Mchedlov-Petrosyan N.O.* Fullerenes in Liquid Media: An Unsettling Intrusion into the Solution Chemistry // *Chem. Rev.* – 2013. – Vol. 113 (7). – P. 5149–5193.
  8. *Jia T., Wang R., Xu R.* Performance of MoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fullerene-added nano-oil applied in the domestic refrigerator compressors // *Int. J. Refrig.* – 2014. – Vol. 45. – P. 120-127.
  9. *Korniievych S., Zhelezny V., Khliyev, O., Shymchuk M., Volgusheva N.* A study of the influence of the fullerene C<sub>60</sub> additives in compressor oils of various viscosities on the refrigerator performance parameters // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.* – 2020. – Vol. 5/8 (107). – P. 55–62.
  10. *Zhelezny V., Ivchenko D., Hlek Ya., Khliyeva O., Zajdel P., Shestopalov K., Khliiev N., Grosu Ya.* Effect of fullerene C<sub>60</sub> on phase transition enthalpy of paraffin wax: Calorimetry and structural analysis // *J. Energy Storage.* – 2023. – Vol. 72. – P. 108713.
  11. *Ruoff R. S., Tse D. S., Malhotra R., Lorents D. C.* Solubility of fullerene (C<sub>60</sub>) in a variety of solvents // *J. Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 97(13). – P. 3379-3383.
  12. *Tuktarov A. R., Khuzin A. A., Dzhemilev U. M.* Fullerene-containing lubricants: Achievements and prospects // *Pet. Chem.* – 2020. – Vol. 60. – P. 113-133.
  13. *Zhang Y., Wang W., Wang Y. B.* The nature of the noncovalent interactions between fullerene C<sub>60</sub> and aromatic hydrocarbons // *Comput. Theor. Chem.* – 2017. – Vol. 1122. – P. 34-39.

*Khliyeva O., Shestopalov K., Khliiev N., Korniiyevych S.*

## **Experimental study of the solubility of C<sub>60</sub> fullerene in refrigeration lubricants and in solutions of hydrocarbon refrigerants with lubricants**

### **SUMMARY**

*Utilizing nano-additives in the compressor oil is a promising way to improve the efficiency of the vapour compression refrigeration systems. Fullerene C<sub>60</sub> is a promising additive to oil for reducing wear and friction in the compressor. To apply this additive, the experimental investigation of the C<sub>60</sub> solubility in oil and refrigerant is important. The relatively high "apparent solubility limit" for C<sub>60</sub> of 0.13 wt% for KhF16-12 and 0.164 wt% for Suniso 3 GS was recorded for mineral oils. A very low one of 0.00229 wt% was for alkylbenzene Reniso SP 46 oil. For polyol ester oils, the result depended on the oil type: 0.0684 wt% for ProEco RF 22 S and less than 0.03 wt% for Planetelf ACD 100 FY. Ultrasonic treatment of the oil containing C<sub>60</sub> facilitated the formation of supersaturated colloidal solutions, which, depending on the oil type, either exhibited long-term stability or rapidly transformed into a true solution with C<sub>60</sub> precipitation. The experiments indicated that the C<sub>60</sub> mass fraction, which corresponds to the "apparent solubility limit" at ambient conditions, depends not only on oil type but on the commercial additives. Dissolution of Suniso 3GS oil containing 0.164 wt% C<sub>60</sub> in pentane at a volume ratio of 1:9 did not result in rapid precipitation of C<sub>60</sub> aggregates. However, C<sub>60</sub> precipitate appeared in the solution, completely dissolved into the oil after pentane evaporation. Similarly, dissolution of ProEco RF 22 S oil containing 0.0684 wt% C<sub>60</sub> in propane did not lead to C<sub>60</sub> precipitation within 3 hours. After propane evaporation, the oil did not contain the precipitate. The experiment simulated "C<sub>60</sub> dissolution ⇌ C<sub>60</sub> clustering" transformation in a real refrigeration system, thereby indicating the potential of C<sub>60</sub> as an additive to compressor oil.*

**Keywords:** fullerene C<sub>60</sub>; hydrocarbon refrigerant; compressor refrigeration oil; solubility; apparent solubility limit, colloidal system

УДК 621.355.9

**Бошкова І. Л.<sup>1</sup>, Волгушева Н. В.<sup>2</sup>, Гречановський А. П.<sup>3</sup>,  
Крятов А. Г.<sup>4</sup>, Кравченко Є. О.<sup>5</sup>**

*Одеський національний технологічний університет, Одеса, Україна*

*E-mail: boshkova.irina@gmail.com*

ORCID: <sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0001-5989-9223>

<sup>2</sup> <https://orcid.org/0000-0002-9984-6502>

<sup>3</sup> <https://orcid.org/0000-0002-8257-5769>

<sup>4</sup> <https://orcid.org/0009-0005-3371-2885>

<sup>5</sup> <https://orcid.org/0009-0009-3446-4958>

### **Дослідження теплоакумулювальних властивостей цеолітів після мікрохвильової регенерації**

*В роботі проведено дослідження кінетики дегідратації щільного шару цеолітів 13X і 4A, які застосовуються для систем накопичення тепла на основі термохімічних процесів адсорбції та десорбції. Наведено результати аналітичного огляду літературних даних, на підставі якого отримано відомості про ефективність термохімічного накопичення теплоти цеолітами завдяки високій щільності акумулювання енергії, а також можливості тривалого зберігання без втрат енергії. Визначено, що при регенерації цеолітів раціонально застосування методу мікрохвильової дегідратації. Представлено схему експериментальної установки для проведення досліджень мікрохвильового сушіння та методика проведення експериментів. Наведено результати експериментів з дегідратації щільного шару цеолітів 13X та 4A в умовах мікрохвильового нагріву при вихідній потужності магнетрону 800 Вт, початкова маса завантаження — 0,1 кг. Показані криві зміни вологовмісту та температури цеолітів при мікрохвильовому сушінні. Наведено аналіз характеру зміни вмісту вологи і температури для досліджуваних цеолітів. Проведено оцінку властивостей міцності цеолітів за результатами визначення якості зерен після семи циклів сорбції-десорбції. Наведено результати оцінки теплоакумулювальної здатності цеолітів після дегідратації в мікрохвильовому полі. Враховувалося, що теплота адсорбції, що виділяється після додавання води до шару цеолітів, йшла на нагрівання води, експериментальної комірки, шару цеоліту і випаровування вологи. Питома теплота адсорбції досліджуваних цеолітів змінюється в межах 155,5 кДж/кг – 216,4 кДж/кг, при цьому похибка не перевищувала 15,7%. Отримано, що за характеристиками міцності і по теплоакумулювальної здатності переважним для систем термохімічного накопичення тепла є цеоліт 13X, однак остаточний вибір визначається конкретними умовами застосування.*

**Ключові слова:** теплоаккумулятори, термохімічне накопичення тепла, мікрохвильове нагрівання, експеримент, похибка, кінетика сушіння, міцність, теплота адсорбції.

**Вступ.** Одним із заходів щодо скорочення викидів парникових газів та зниження використання викопного палива є оптимізація використання енергоресурсів. Ключову роль досягненні цієї мети можуть зіграти системи теплоакмулювання [1, 2]. Системи накопичення тепла здатні забезпечити стійкіше енергетичне майбутнє, підвищуючи енергоефективність процесів та сприяючи інтеграції відновлюваних джерел енергії. В останні роки відзначається зростаючий інтерес до цеолітових теплоаккумуляторів, відповідно до пошуку оптимального виду цеолітів та дослідження їх властивостей [3]. При порівнянні різних типів систем

накопичення теплової енергії отримано, що термохімічне накопичення теплоти цеолітами здатне забезпечити більш високу енергоефективність щодо систем ємнісного типу [4], при цьому втрати тепла мінімальні і акумульовану теплоту можна зберігати практично «вічно», якщо цеоліт залишається сухим. Однак через складну роботу системи акумулювання з фазами теплової зарядки та розрядки, а також складних експлуатаційних параметрів та порівняно високої вартості, комерційного прориву поки що не вдалося досягти.

Етап регенерації шару цеолітів, суть якого полягає у дегідратації, потребує окремого дослідження. Сучасним і перспективним методом є дегідратація цеолітів у мікрохвильовому полі, цей метод має ряд важливих переваг у порівнянні з традиційними способами: вимагає менших витрат енергії, оскільки енергія передається безпосередньо матеріалу, менше втрат тепла в навколишнє середовище, менший ризик термічного пошкодження цеоліту, появи дрібних тріщин і появи дрібних тріщин. Для розуміння процесу регенерації цеолітів та визначення раціональних режимів мікрохвильового нагріву необхідне дослідження кінетики дегідратації цеолітів, що важливо для їхнього подальшого ефективного використання в різних промислових процесах. Метою роботи є вивчення кінетики мікрохвильової дегідратації цеолітів 13X і 4A та подальша оцінка їх теплоакумулювальної здатності.

**Огляд досліджень особливостей цеолітових теплоаккумуляторів.** Системи накопичення тепла призначені для акумулювання та зберігання теплової енергії для подальшого використання, допомагаючи збалансувати енергосистему, оптимізувати енергоспоживання та знизити залежність від викопного палива. Все більш актуальним стає застосування цеолітових теплоаккумуляторів завдяки унікальним властивостям цеолітів та особливостям термохімічного накопичення теплової енергії. Цеолітові теплоаккумулятори - це хімічні накопичувачі, які дозволяють зберігати енергію практично без втрат протягом сезону [5]. Стверджується [6], що з економічної точки зору такі матеріали з унікальними сорбційними властивостями, як цеоліти, можуть успішно застосовуватися як теплові аккумулятори в промисловості, що представляє великий практичний інтерес. Результати дослідження теплоаккумуляторів та оцінка ключових параметрів, отриманих на основі експериментальних результатів з NaY без сполучної речовини, представлені у роботі [7]. Експерименти показали, що цеолітна адсорбція (термічне розвантаження) води з вологого повітря, що подається в шар цеоліту, призвела до підвищення температури в ємності приблизно на 46 °С. Більшість досліджень адсорбції було проведено на цеолітах 3A, 4A і 5A, поряд з 13X, оскільки вони найчастіше використовуються у промислових процесах, ймовірно, через їхню комерційну доступність і відносно низьку вартість виробництва [8].

Автори [7] визначили, що, на відміну від існуючих систем акумулювання тепла на основі води, цеолітові системи досягають щільності енергії 150-200 кВт·год·м<sup>-3</sup> і дозволяють здійснювати сезонне зберігання практично без втрат тепла. У той час як системи зберігання явного тепла, такі як накопичувачі на основі

води, є передовими у побуті та на електростанціях, системи зберігання прихованого та, особливо, термохімічного тепла все ще перебувають у стадії розробки [9, 10].

Традиційні системи зберігання явного та прихованого тепла широко вивчені та нині доступні на ринку [11, 12]. У той же час матеріали для термохімічного зберігання енергії мають приблизно в 3 – 30 разів більшу щільність зберігання енергії в порівнянні з системами явного зберігання тепла (або ємнісні) і в 2 – 20 разів більш високу, ніж системи прихованого зберігання (використовуються матеріали з фазовим переходом), залежно від властивостей матеріалу [13, 14].

Дослідження [15] показали, що цеоліт 13X є більш придатним для уловлювання та зберігання теплової енергії, ніж природні цеоліти. Автори [16] представили велике експериментальне дослідження мікрохвильової десорбції з використанням декількох типів адсорбентів (кремнезему, активованого оксиду алюмінію, цеолітів NaX і NaY) та різних адсорбатів (води, толуолу, метилциклогексану та н-гептану) при 50 Вт мікрохвильової потужності. Отримано, що поглинена мікрохвильова потужність швидко збільшується для обох цеолітів на початку процесу. Потім, в процесі дегідратації, вона різко зменшується для цеоліту NaY і збільшується трохи для цеоліту NaX.

В [17] наведені експериментальні результати дегідратації цеоліту NaX. Отримано, що в оптимізованій лабораторній системі можливе поглинання не менше 90% падаючої мікрохвильової потужності, дегідратація в процесі мікрохвильового нагріву в порівнянні з класичним процесом адсорбції забезпечує більшу економію енергії при збільшенні щільності мікрохвильової потужності (економія енергії 39.9% при 2.26 кВт/кг). В експериментах з мікрохвильовим нагріванням використовувалися молекулярні сита 13X (1.0:1.0:2.5:х Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) сферичної форми з діаметром 3 – 6 мм. Проте автори зазначають, що метод мікрохвильової дегідратації потребує належної інженерії та ретельного проектування. Ключовими факторами є діелектричні властивості системи (адсорбент та адсорбат), правильна конструкція обладнання з точки зору ефективного проникнення мікрохвиль у тверде тіло адсорбенту та мінімізація відбиття мікрохвиль у системі.

Результати [18] підтвердили, що десорбція при мікрохвильовому нагріванні – це швидкий та ефективний спосіб регенерації адсорбційних шарів, що у деяких випадках призводить до економії енергії порівняно з класичними методами. Результати [19] показали, що правильна оптимізація конфігурації реактора дозволяє провести швидку регенерацію цеолітів 13X за допомогою мікрохвильового випромінювання з енергоефективністю (розраховується як відношення енергії, що поглинається електричною мережею для генерації мікрохвиль, до енергії, що перетворюється цеолітами в тепло) до 75 %, регенерації. Повторюваність результатів адсорбції та десорбції CO<sub>2</sub> свідчить про відсутність змін у цеолітах після мікрохвильового опромінення. Стверджується [19], що метод мікрохвильового нагріву є прийнятною альтернативою традиційної термічної регенерації, зокрема з погляду екологічної безпеки. При цьому електроенергія, необхідна для генерації мікрохвиль, може бути отримана з відновлюваних джерел (вітер, сонце), а не шляхом спалювання копалин, як у випадку традиційної термічної регенерації.

Для перевірки впливу мікрохвильового нагріву (МН) на адсорбційні властивості цеоліту [20] було проведено кілька послідовних циклів адсорбції-десорбції. Результати свідчать, що МН не пошкоджує структуру цеоліту, тоді як присутність  $H_2O$ ,  $N_2O$  та  $O_2$  у потоці газу, що регенерує, знижує адсорбційну ємність, яку можна відновити за допомогою мікрохвильового нагріву при  $350\text{ }^\circ\text{C}$  –  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Більш того, МН забезпечує економію енергії 63 % та продувного газу до 82,5 % порівняно з традиційним процесом регенерації.

Порівняння результатів [21] з результатами, представленими в літературі, продемонструвало, що мікрохвильове нагрівання шару цеолітів може бути більш енергоефективним, ніж конвективне нагрівання (КН). Більше того, з проведеного моделювання випливає, що підтримання однакової температури шару адсорбенту при МН і КН зі збільшенням витрати газу збільшує енергоспоживання при КН і знижує критичні коефіцієнти ефективності, тим самим підвищуючи економічну ефективність МН. Метод використання мікрохвильового випромінювання як джерела тепла для регенерації адсорбційного матеріалу сприймається як стратегія підвищення енергоефективності регенерації цеолітів [22].

Знання кінетики сушіння допомагає передбачити, як швидко система може підготуватися до нового циклу накопичення тепла. Це особливо важливо для систем із сезонним зберіганням, де тривалість циклів та їх швидкість безпосередньо впливають на ефективність. Вивчення кінетики сушіння цеолітів дозволяє визначити оптимальні параметри процесу регенерації, а також вибрати найбільш відповідну конструкцію пристрою. У [23] проведено дослідження кінетики циклічного та безперервного мікрохвильового сушіння цеоліту 4А з насипною щільністю  $\rho=780\text{ кг/м}^3$  та рівноважним вологовмістом 13,4 %. Проаналізовано можливі причини перерозподілу теплових потоків на випаровування та нагрівання в процесі сушіння. Хід кривих ККД вказує на зміну діелектричних характеристик цеоліту в процесі сушіння.

Аналітичний огляд літературних джерел дозволив зробити висновок, що для теплоакмулювальних систем, що використовують цеоліти, раціонально застосовувати 13Х і 4А, при цьому слід оцінити їх властивості залежно від країни-виробника за теплою адсорбції та характеристиками міцності в залежності від циклів зарядки-розрядки.

**Матеріали та методи проведення досліджень.** Дослідження проводились на цеоліті 4А (виробництво Україна) з насипною щільністю  $\rho=780\text{ кг/м}^3$ , цеоліті 13Х виробництва Китай (далі - цеоліт 13Х<sub>к</sub>) з насипною щільністю  $\rho=680\text{ кг/м}^3$  та на цеоліті 13Х виробництва Україна (далі - цеоліт 13Х<sub>у</sub>), з насипною щільністю  $\rho=726\text{ кг/м}^3$ . Фото досліджуваних цеолітів представлені на рис. 1.

Експериментальні дослідження процесу дегідратації цеолітів проводили на лабораторній установці, схема якої представлена на рис. 2. Установка містить такі основні елементи: 1 – дверцята; 2 – магнетрон; 3 – вентилятор системи охолодження магнетрону; 4 – експериментальна комірочка з матеріалом для досліджень; 5 – робоча камера; 6 – електронагрівач; 7 – вентилятор.

У камеру прямокутного перерізу подавалась мікрохвильова енергія від магнетрона з частотою генерації 2,45 ГГц і регульованою потужністю. Досліджуваний матеріал засипався в експериментальну комірочку, виготовлену з сітчастого

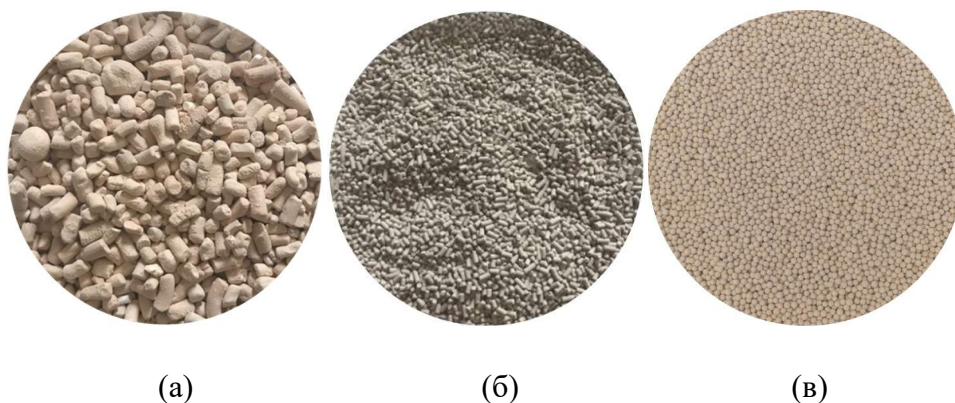


Рис. 1. Фотографії цеолітів, що досліджувались у роботі  
а – 4А, б – 13Х<sub>у</sub>, в – 13Х<sub>к</sub>

радіопрозорого матеріалу і розташовувався в мікрохвильову камеру, після чого включався магнетрон. Через задані проміжки часу матеріал витягували і зважували на електронних вагах ТВЕ-0,5-0,01 для визначення кількості вологи, що випарувалася. Вимірювання температури проводилися за допомогою мультиметра АССТА АТ-280, щуп якого поміщався в шар цеоліту відразу після вимкнення магнетрона. Установка забезпечує проведення досліджень у режимах мікрохвильового та мікрохвильово-конвективного сушіння.

Отримані первинні дані були основою для побудови кривих кінетики сушіння. Початковий вологовміст цеолітів розраховували як рівноважний шляхом відбору проби масою  $m_{вл}$  з партії цеоліту з подальшим висушуванням її до нульового вмісту вологи і визначенням маси  $m_{сух}$ . Рівноважну вологість  $u_p$  розраховували за такою формулою:

$$u_p = \frac{m_{вл} - m_{сух}}{m_{сух}}. \quad (1)$$

Під час обробки даних визначаються такі значення:

- маса вологи, що випарувалася:

$$\Delta m = m_i - m_{i+1}, \text{ кг}, \quad (2)$$

- поточний вміст вологи:

$$u_i = \frac{m_{вл.i}}{m_{сух}}, \text{ кг/кг}, \quad (3)$$

де  $m_{вл.i}$  – маса вологи в матеріалі в  $i$ -му вимірі,  $m_{сух}$  – маса сухого матеріалу.

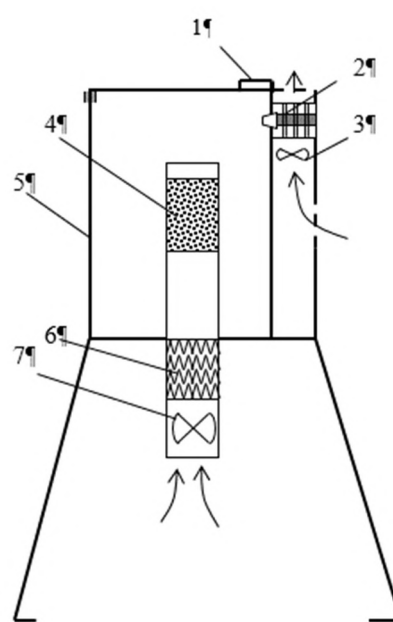
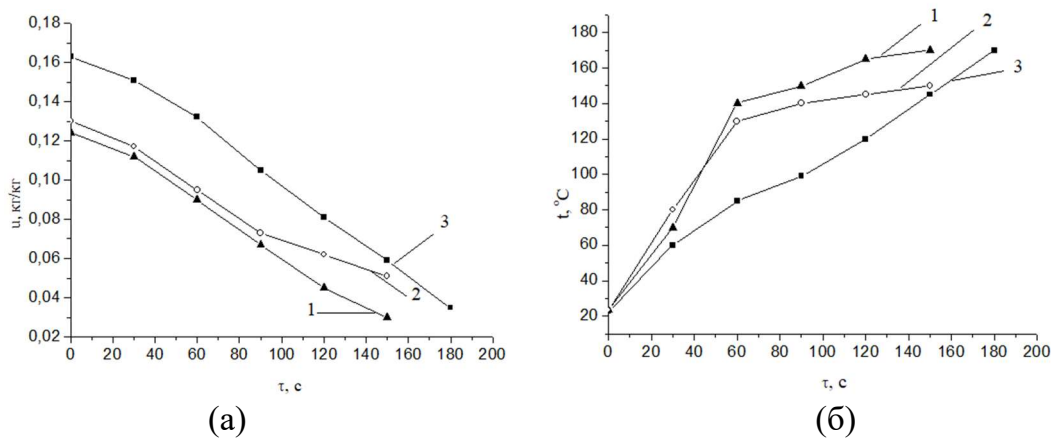


Рис. 2. Схема установки для дослідження кінетики сушіння дисперсних матеріалів при мікрохвильовому та конвективному нагріванні



**Рис. 3.** Зміна вологовмісту (а) і температури (б) цеолітів при мікрохвильовому сушінні: 1 – цеоліт 13X<sub>y</sub>, 2 – цеоліт 4A, 3 – цеоліт 13X<sub>k</sub>

Експерименти проводили на цеолітах з рівноважним вологовмістом і з вологовмістом, що визначався стадією розрядки при контакті з водою.

Вихідна потужність магнетрона у всіх дослідах становила 800 Вт, початкова маса завантаження цеоліту – 0.1 кг.

**Результати та обговорення.** Експериментальні залежності зміни вологовмісту і температури в часі при мікрохвильовому нагріванні представлені на рис. 3. Закон зміни вологовмісту цеоліту 13 X, як видно з рис. 3а, не залежить від країни-виробника та форми частинок. Сушіння цеоліту 4A відбувається менш інтенсивно, що, найімовірніше, пояснюється великим розміром частинок. Характер зміни температур показує, що за практично однакової вихідної вологості цеолітів 13X<sub>y</sub> і 4A криві 1 і 2 подібні. Це свідчить про те, що їх діелектричні властивості близькі за значенням. Менш інтенсивне зростання температури цеоліту 13 X<sub>k</sub> можна пояснити вищим початковим вологовмістом, внаслідок чого велика (порівняно з цеолітами з меншим вологовмістом) частина мікрохвильової енергії йшла на випаровування вологи, а не на нагрівання матеріалу.

Експерименти показали, що цеоліт 13X<sub>k</sub> характеризується кращими властивостями міцності і витримує без механічних пошкоджень більшу кількість циклів сорбції-десорбції в порівнянні з цеолітом 13X<sub>y</sub> і 4A. Для оцінки здатності витримувати цикли сорбції-десорбції без руйнування зерен було визначено відносне зменшення маси незруйнованих цеолітів, яке у цій роботі визначалося як відношення маси зерен, що залишилися непошкодженими після проходження циклів сорбції – десорбції, до початкової їхньої маси. Після стадії десорбції цеоліти просівали через сито, яке пропускало пошкоджені зерна і визначалося її значення. Після семи циклів спад маси цеоліту 13X<sub>k</sub> склав 0%, 13X<sub>y</sub> - 4,3%, 4A - 14%. Таким чином, кращим за властивостями міцності є 13X<sub>k</sub>, проте його вартість істотно вище, внаслідок чого вибір цеоліту залежить від конкретних завдань.

Для оцінки кількості теплоти, що виділяється при сорбції вологи цеолітами, використали наступний метод. До цеоліту після його регенерації в мікрохвильо-

вому полі та його охолодженні до температури навколишнього середовища додавалася дистильована вода. При контакті цеоліту з водою зафіксовано виділення значної теплоти адсорбції, для оцінки її значення були проведені теплові розрахунки. Враховувалося, що теплота адсорбції йшла на нагрівання води  $Q_B$ , експериментальної комірки  $Q_K$ , шару цеоліту  $Q_C$  і випаровування вологи  $Q_{вип}$ . Після додавання води до шару цеолітів експериментальна ємність закривалася кришкою, на якій, як було помічено, конденсувалися пари води. Це визначило необхідність урахування теплоти випаровування, при цьому кількість вологи, що випарувалася, визначалося зважуванням кришки після завершення процесу.

У кінцевому вигляді залежність для розрахунку теплоти адсорбції набуває наступного вигляду:

$$Q = Q_C + Q_B + Q_K + Q_{вип} . \quad (4)$$

Результати експерименту показали, що при додаванні води масою 0,1 кг шар цеоліту 13X<sub>K</sub> масою 0,07 кг при початковій температурі 25 °С, середня (за результатами трьох повторів) питома теплота адсорбції становить  $Q=216,4$  кДж/кг. Похибка проведення експерименту становила 137 %. Аналогічним чином були проведені експерименти з цеолітом 13X<sub>Y</sub> та 4A. Для цеоліту 13X<sub>Y</sub> теплота адсорбції становила  $Q=167,4$  кДж/кг, для цеоліту 4A –  $Q=155,5$  кДж/кг. Похибка проведення експериментів становила 13,7 %, 14,2 % та 15,7 % відповідно. Таким чином, застосування цеоліту 13X<sub>K</sub> у системах термохімічного накопичення тепла є кращим.

**Висновки.** Цеоліт 13X<sub>K</sub> характеризується кращими характеристиками міцності і витримує більшу кількість циклів сорбції-десорбції в порівнянні з цеолітом 13X<sub>Y</sub> і 4A. Втрата цеоліту 13X<sub>K</sub> після трьох циклів сорбції-десорбції склала 0 %, 13X<sub>Y</sub> – 4,3 %, 4A – 14 %.

Питома теплота адсорбції цеоліту 13X<sub>K</sub> становить  $Q=216,4$  кДж/кг, для цеоліту 13X<sub>Y</sub> теплота адсорбції становила  $Q=167,4$  кДж/кг, для цеоліту 4A –  $Q=155,5$  кДж/кг. Похибка проведення експериментів становила 13,7 %, 14,2 % та 15,7 % відповідно. Застосування цеоліту 13X<sub>K</sub> у системах термохімічного накопичення тепла є кращим.

### Література:

1. *Abedin A.H.* A Critical Review of Thermochemical Energy Storage Systems / Ali H. Abedin // *The Open Renewable Energy Journal*. – 2011. – Vol. 4, № 1. – P. 42–46. – Mode of access: <https://doi.org/10.2174/1876387101004010042>.
2. Вивчення перспектив застосування цеолітів для теплових акумуляторів / *I. Л. Бошкова [та ін.]* // *Refrigeration Engineering and Technology*. – 2021. – Т. 57, № 3. – С. 196-205. – Режим доступу: <https://doi.org/10.15673/ret.v57i3.2171>
3. Adsorption performance and thermodynamic analysis SAPO-34 silicone composite foams for adsorption heat pump applications / *L. Calabrese [et al.]* // *Materials for Renewable and Sustainable Energy*. – 2018. – Vol. 7, no. 4. – Mode of access: <https://doi.org/10.1007/s40243-018-0131-y>.
4. Experimental and Numerical Assessment of Novel All-In-One Adsorption Thermal Storage with Zeolite for Thermal Solar Applications / *Michelangelo Di Palo [et al.]* // *Applied*

- Sciences. – 2020. – Vol. 10, №. 23. – P. 8517. – Mode of access: <https://doi.org/10.3390/app10238517>.
5. Erprobung thermochemischen ingredients Langzeitwärmespeichers auf Basis instruments Zeolith/Salz-Komposits / *Thomas Nonnen [et al.]* // *Chemie Ingenieur Technik*. – 2016. – Vol. 88, no. 3. – P. 363-371. – Mode of access: <https://doi.org/10.1002/cite.201500136>
  6. Adsorption Heat Storage: State-of-the-Art i Future Perspectives / *Salvatore Vasta [et al.]* // *Nanomaterials*. – 2018. – Vol. 8, no. 7. – P. 522. – Mode of access: <https://doi.org/10.3390/nano8070522>.
  7. Zeolite Heat Storage: Key Parameters з Experimental Results with Binder-Free NaY / *Stefan Rönsch [et al.]* // *Chemical Engineering & Technology*. – 2020. – Vol. 43, no. 12. – P. 2530-2537. – Mode of access: <https://doi.org/10.1002/ceat.202000342>.
  8. *Ojuva A.* Processing and performance of zeolites for efficient carbon dioxide separation [Electronic resource]: doctoral thesis / *Ojuva Arto*. – [S. l.], 2015. – Mode of access: <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:su:diva-114160> .
  9. Thermal energy storage – overview and specific insight in nitrate salts for sensible and latent heat storage / *Nicole Pflieger [et al.]* // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2015. – Vol. 6. – P. 1487-1497. – Mode of access: <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.154>.
  10. *Kant K.* Advances and opportunities in thermochemical heat storage systems for buildings applications / *K. Kant, R. Pitchumani* // *Applied Energy*. – 2022. – Vol. 321. – P. 119299. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119299>.
  11. Analysis and optimization of closed-adsorption heat storage bed performance / *K. Kant [et al.]* // *Journal of Energy Storage*. – 2020. – Vol. 32. – P. 101896. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101896>.
  12. Solar-thermal energy conversion prediction of building envelope using thermochemical sorbent based on established reaction kinetics / *Wei Li [et al.]* // *Energy Conversion and Management*. – 2022. – Vol. 252. – P. 115117. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.115117>.
  13. Sorption heat storage for long-term low-temperature applications: Review on the advancements in material and prototype scale / *Luca Scapino [et al.]* // *Applied Energy*. – 2017. – Vol. 190. – P. 920-948. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.12.148>.
  14. Advances in thermal energy storage materials and their applications towards zero energy buildings: A critical review [Electronic resource] / *Jesús Lizana [et al.]* // *Applied Energy*. – 2017. – Vol. 203. – P. 219–239. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.06.008> .
  15. Use of Zeolites in the Capture and Storage of Thermal Energy by Water Desorption–Adsorption Cycles [Electronic resource] / *Bruno de Gennaro [et al.]* // *Materials*. – 2022. – Vol. 15, no. 16. – P. 5574. – Mode of access: <https://doi.org/10.3390/ma15165574>.
  16. Adsorbents regeneration under microwave irradiation for dehydration and volatile organic compounds gas treatment / *Isabelle Polaert [et al.]* // *Chemical Engineering Journal*. – 2010. – Vol. 162, no. 3. – P. 941-948. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.06.047>.
  17. Adsorbents regeneration under microwave irradiation for dehydration and volatile organic compounds gas treatment / *Isabelle Polaert [et al.]* // *Chemical Engineering Journal*. – 2010. – Vol. 162, no. 3. – P. 941-948. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.06.047>.

18. Mechanisms Responsible for Dielectric Properties of Fauasites and Linde Type A Zeolites в Microwave Frequency Range / *Benoit Legras [et al.]* // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Vol. 115, no. 7. – P. 3090-3098. – Mode of access: <https://doi.org/10.1021/jp111423z>.
19. Intensification of TSA processes using a microwave-assisted regeneration step / *Eugenio Meloni [et al.]* // Chemical Engineering and Processing - Process Intensification. – 2021. – Vol. 160. – P. 108291. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108291>.
20. MW-Assisted Regeneration of 13X Zeolites після N<sub>2</sub>O Adsorption from Concentrated Streams: A Process Intensification / *Eugenio Meloni [et al.]* // Energies. – 2022. – Vol. 15, no. 11. – P. 4119. – Mode of access: <https://doi.org/10.3390/en15114119>.
21. Cherbanski R. Calculation of Critical Efficiency Factors of Microwave Energy Conversion in Heat / *R. Cherbanski* // Chemical Engineering & Technology. – 2011. – Vol. 34, no. 12. – P. 2083-2090. – Mode of access: <https://doi.org/10.1002/ceat.201100405>.
22. Microwave Irradiation Effect in Water-vapor Desorption from Zeolites / *Hongyu [et al.]* // Microwave Heating. – [S. l.], 2011. – Mode of access: <https://doi.org/10.5772/23264>
23. Експериментальне дослідження сушіння цеоліту «4а» у мікрохвильовому полі / *І. Бошкова [та ін.]* // Refrigeration Engineering and Technology. – 2023. – Т. 59, № 3. – С. 197-204. – Режим доступу: <https://doi.org/10.15673/ret.v59i3.2658>.

***Boshkova I. L., Volgusheva N. V., Hrechanovskyi A. P.,  
Kriatov A. H., Kravchenko Ye. O.***

### **Research on the heat storage properties of zeolites after microwave regeneration**

#### **Summary**

*The paper studies the kinetics of dehydration of a dense layer of zeolites 13X and 4A, which are used for heat storage systems based on thermochemical adsorption and desorption processes. The results of an analytical review of the literature data are presented, on the basis of which information was obtained about the efficiency of thermochemical heat storage by zeolites due to the high density of energy storage, as well as the possibility of long-term storage without energy loss. It was determined that the microwave dehydration method is rational for the regeneration of zeolites. A diagram of an experimental setup for conducting microwave drying studies and a methodology for conducting experiments are presented. The results of experiments on the dehydration of a dense layer of zeolites 13X and 4A under microwave heating conditions at a magnetron output power of 800 W, the initial loading mass is 0.1 kg. The curves of changes in moisture content and temperature of zeolites during microwave drying are shown. An analysis of the nature of changes in moisture content and temperature for the studied zeolites is presented. The strength properties of zeolites are assessed based on the results of determining the quality of grains after seven sorption-desorption cycles. The results of the assessment of the heat storage capacity of zeolites after dehydration in a microwave field are presented. It was taken into account that the heat of adsorption released after adding water to the zeolite layer was used to heat the water, the experimental cell, the zeolite layer, and the evaporation of moisture. The specific heat of adsorption of the studied zeolites varies within 155.5 kJ/kg – 216.4 kJ/kg, while the error did not exceed 15.7%. It was found that zeolite 13X is preferable for thermochemical heat storage systems in terms of strength characteristics and heat storage capacity, but the final choice is determined by the specific conditions of use.*

**Keywords:** *heat accumulators, thermochemical heat storage, microwave heating, experiment, error, drying kinetics, strength, heat of adsorption.*

УДК 536.6:537.9:579.69

**Лисенков Е. А.<sup>1</sup>, Стрюцький О. В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Чорноморський національний університет імені Петра Могили, Миколаїв,  
E-mail: [ea.lysenkov@ukr.net](mailto:ea.lysenkov@ukr.net)

<sup>2</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

ORCID: <sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0002-1369-4609>

<sup>2</sup> <https://orcid.org/0000-0002-1457-2312>

## **Структура та електричні властивості антимікробних полімерних нанокон- позитів, наповнених вуглецевими нанотрубками та наночастинками срібла**

*У роботі досліджено структуру, електропровідність та антимікробні властивості наноконпозитів на основі поліетиленоксиду, модифікованих багатошаровими вуглецевими нанотрубками (ВНТ), наночастинками срібла (НЧС). Методами рентгеноструктурного аналізу встановлено, що введення наповнювачів різних типів приводить до зниження ступеня кристалічності полімерної матриці. Найбільше пригнічення кристалічності системи спостерігалось при наповненні гібридним наповнювачем. Методом імпульсної спектроскопії виявлено перколяційну поведінку електропровідності зі значеннями перколяційних переходів: 0,5% для ВНТ, 1% для НЧС та лише 0,3% для гібридного наповнювача. Антимікробні дослідження показали, що гібридні конпозити є найефективнішими проти *S. aureus*, *E. coli* та *C. albicans*, демонструючи зони інгібіції до 16 мм. Отримані результати підтверджують перспективність комбінованих нанонаповнювачів для створення функціональних матеріалів з покращеними електропровідними та біоцидними властивостями.*

**Ключові слова:** вуглецеві нанотрубки, наночастинки срібла, полімерні наноконпозити, електрична перколяція, ступінь кристалічності, антимікробна активність.

Нанотехнології відкривають нові горизонти у створенні матеріалів з унікальними властивостями, недосяжними для макроскопічних систем. Упродовж останнього десятиліття спостерігається значне зростання кількості публікацій, присвячених полімерним наноконпозитам із антимікробною дією [1]. У таких системах ключову роль відіграють неорганічні наночастинки (зокрема, срібла, міді, цинку, діоксиду титану), які забезпечують пролонговану антибактеріальну активність без потреби додаткової обробки. Зокрема, використання наночастинок срібла (НЧС) у складі полімерних матриць дозволяє ефективно реалізувати антимікробний потенціал срібла без перевищення токсикологічно безпечних концентрацій [2]. НЧС здатні інгібувати ріст широкого спектра грам-позитивних та грам-негативних бактерій, а також мікотичної мікрофлори, шляхом взаємодії з клітинною мембраною, генерації активних форм кисню, руйнування ДНК та порушення метаболічних процесів у клітині [3]. Крім того, вуглецеві нанотрубки (ВНТ), що володіють високими механічними, електричними, теплопровідними та поверхневими характеристиками, широко досліджуються як армувальні та функціональні нанофазові компоненти для полімерів [4]. Їхня здатність до створення перколяційних сіток у матриці, участь у формуванні міжфазної взаємодії

та сприяння транспорту зарядів роблять ВНТ особливо привабливими при створенні електропровідних або сенсорних матеріалів [5].

Ще більший науковий та практичний інтерес викликає одночасне використання НЧС та ВНТ у складі полімерного композиту [6]. Такий гібридний підхід дозволяє не лише об'єднати переваги окремих компонентів, а й досягти їхньої синергії – якісного посилення властивостей матеріалу завдяки взаємодії нанофаз між собою. Наприклад, ВНТ можуть виступати як носії для НЧС, сприяючи рівномірному їх розподілу у полімерній матриці та зменшуючи тенденцію до агрегації [7]. Натомість присутність срібла на поверхні ВНТ може посилювати електропровідність композиту або надавати йому нових фотокаталітичних властивостей. Завдяки цьому комбіновані нанокompозити на основі полімерів, ВНТ і НЧС можуть демонструвати не лише високу міцність, провідність і стабільність, а й виражену антимікробну активність, що робить їх ідеальними кандидатами для застосування у медицині, фармацевтиці, харчовій промисловості, а також у створенні покриттів для поверхонь, що підлягають частому мікробному забрудненню (хірургічні інструменти, пакування, фільтри тощо).

**Постановка задачі.** Одним із перспективних методів модифікації полімерних матеріалів є введення в матрицю комбінованого наповнювача, який здатен покращити характеристики і водночас надати композитам певні функції, наприклад, антимікробні. У роботі [8] давно відомий антимікробний агент (Ag), був модифікований шляхом гібридизації наноматеріалів різних розмірів, а на вуглецевих нанотрубках були синтезовані наночастинки срібла контрольованих розмірів (95–200 нм) та різних форм (куб, сніжинка та сфера). Отримані наногібриди НЧС-ВНТ продемонстрували значно вищу ефективність знищення *Staphylococcus aureus* порівняно з НЧС при тій самій молярній концентрації та показали синергізм у знищенні *S. aureus* при 0,2 та 0,4 мМ.

У роботі [9] автори успішно синтезували гібридні нанокompозити зі наночастинок срібла та багат шарових вуглецевих нанотрубок (НЧС-ВНТ) екологічним одностадійним методом без використання будь-якого органічного розчинника. Синтез та прикріплення НЧС до поверхні ВНТ проводилися одночасно шляхом хімічного відновлення. На додаток до їх синтезу, було проведене спікання НЧС-ВНТ за кімнатної температури. Результати показали, що плівка з гібридним наповнювачем має гарні властивості, такі як висока міцність на згинання, високу прозорість та високу електропровідність, і тому може бути ефективною заміною звичайних плівок оксиду індію-олова з низькою гнучкістю.

Для отримання функціональних нанокompозитних матеріалів Krainoi et al. змішували гібридний наповнювач з вуглецевих нанотрубок та наночастинок срібла з натуральним каучуком (НК) у співвідношенні ВНТ:НЧС = 100:1 [10]. Виявлено, що гібридний наповнювач ВНТ-НЧС покращив різні властивості композитів НК, включаючи механічні характеристики, порівняно зі звичайним композитом НК-ВНТ. Крім того, була виявлена вища електропровідність з порівняно низьким порогом перколяції гібридних композитів порівняно з композитом НК-

ВНТ. Це може бути пов'язано з декоруванням частинок НЧС на поверхнях вуглецевих нанотрубок або між пучками ВНТ, що перешкоджає агломерації ВНТ та сприяє тунелюванню електронів.

Гібридні нанокompозити на основі ВНТ і НЧС вже активно досліджуються у таких різних сферах біомедичного сектору: від антимікробних плівок та покриттів для імплантатів і інструментів до сенсорів та електродів з самостерилізацією. Ноang et al. виготовили тонкі композитні плівки ВНТ-НЧС за допомогою процесу трафаретного друку на основі розчину [11]. Вони створили п'єзорезистивні сенсори з високим коефіцієнтом деформації до 221,2. Також було показано, що включення ВНТ зміцнює композитну плівку, що призводить до створення міцних сенсорів, які можуть витримувати 500 циклів розтягування-стиснення (максимальна деформація 0,5 %) без погіршення чутливості.

Отже, поєднання ВНТ та НЧС у полімерній матриці є досить перспективним шляхом для покращення властивостей конструкційних матеріалів. Тому метою даної роботи було вивчення впливу вуглецевих нанотрубок та наночастинок срібла на структурні, електричні характеристики та антимікробну активність полімерних нанокompозитів на основі поліетиленоксиду, та встановлення їх синергетичного ефекту.

**Експериментальна частина.** Поліетиленоксид (ПЕО-10000),  $H-[O-CH_2-CH_2-]_nOH$  ( $n \approx 220$ ) молекулярної маси  $M_w = 10000$ , виробництва компанії Fluka, був обраний полімерною матрицею. При  $T = 298$  К ПЕО-10000 є твердою речовиною з густиною  $\rho = 1070$  кг/м<sup>3</sup>. Температура плавлення  $T_{пл} \approx 64-65$  °С. Перед використанням ПЕО-10000 зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом чотирьох годин при 100-120 °С при залишковому тиску 300 Па.

Багатошарові ВНТ виробництва ВАТ «Спецмаш» (Україна) виготовлені з етилену методом хімічного осадження парів. Вміст мінеральних домішок складав не більше 0,1%. За даними виробника, питома поверхня – 190 м<sup>2</sup>/г, зовнішній діаметр – 15 нм, довжина (5÷10) мкм, аспектне відношення  $L/d \approx 250 \pm 170$ , а густина ВНТ становить  $\rho = 2045$  кг/м<sup>3</sup>.

Для отримання наночастинок срібла (НЧС) використовували цитратний метод відновлення, запропонований Туркевичем для колоїдних частинок металів [12]. НЧС отримували відновленням срібла в складі AgNO<sub>3</sub> тринатрійцитратом [13] у присутності іонвмісного олігомеру гіперрозгалуженої будови GP-([SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>[NMim<sup>+</sup>])<sub>32</sub> як стабілізатора їх поверхні. Більш детально синтез НЧС приведено у [14]. Розміри наночастинок срібла становили 7-19 нм.

Нанокompозити на основі ПЕО були приготовані методом ультразвукового змішування наночастинок у розплаві за допомогою ультразвукового диспергатора УЗД-А650. Час диспергування становив 5 хв, потужність – 150 Вт. Вміст наповнювача варіювали від 0,5 до 2 мас. %.

Отримані зразки досліджували методом ширококутової рентгенографії (ШКР) на дифрактометрі XRD-7000 (Shimadzu, Японія), з використанням CuK<sub>α</sub>-випромінювання ( $\lambda = 1,54$  Å) і графітового монохроматора. Дослідження виконували методом автоматичного покрокового сканування в режимі  $U = 30$  кВ,  $I = 30$

мА у інтервалі кутів розсіювання від 3,0 до 80 градусів, час експозиції становив 5 с.

Електричні властивості досліджували методом імпедансної спектроскопії, реалізованої на базі вимірювача іммітансу E7-20. При цьому вимірювали дійсну ( $Z'$ ) та уявну ( $Z''$ ) частини імпедансу у частотному інтервалі від 10 Гц до 1 МГц. Товщина зразків становила 100 мкм.

Антимікробну активність наночастинок вивчали методом дифузії в агар на твердому поживному середовищі Мюллера-Хінтона для бактерій, та середовищі Сабуро – для кандид. Чашки Петрі з поживним середовищем засівали 10  $\mu$ L інокуляту тест-мікроорганізмів *S. aureus*, *E. coli* та *C. albicans* з розрахунку  $2 \cdot 10^5$  КУО/мл. Отримані матеріали масою 0,1 г поміщали на поверхню поживного середовища, засіяного тест-мікроорганізмами. Чашки інкубували 24 год за температури 37 °С. Показником антимікробної активності була наявність чіткої вільної від мікроорганізмів зони навколо диска зразка з наночастинками срібла. Чим більша зона навколо диска, тим вища інгібуюча ефективність зразка. Контролем слугувала область на чашці Петрі, яка не містила антимікробних препаратів. Дослід повторювали тричі. Достовірність результатів оцінювали за  $t$ -критерієм Стьюдента.

**Результати та обговорення.** Для вивчення впливу вуглецевих нанотрубок та наночастинок срібла на формування та кінцеві властивості полімерних нанокompatитів на основі поліетиленоксиду проводили дослідження структурних особливостей, електричних характеристик та антимікробної активності.

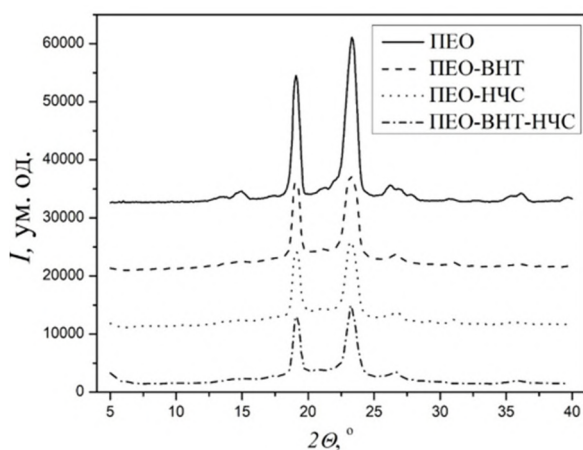
**Структура нанокompatитів на основі поліетиленоксиду та різних типів наповнювачів.** Вивчення структурної організації та морфології полімерних нанокompatитів має ключове значення для розуміння механізмів формування їхніх функціональних властивостей, зокрема електропровідності, механічної міцності та біоактивності.

На рис. 1 приведені криві ШКР для нанокompatитів на основі ПЕО. На дифрактограмі для ненаповненого ПЕО спостерігаються інтенсивні піки, характерні для кристалічних фаз, із головними максимумами у ділянці  $2\theta \sim 19,2^\circ$  та  $23,3^\circ$ , що відповідає міжплощинним відстаням у межах 0,46–0,37 нм.

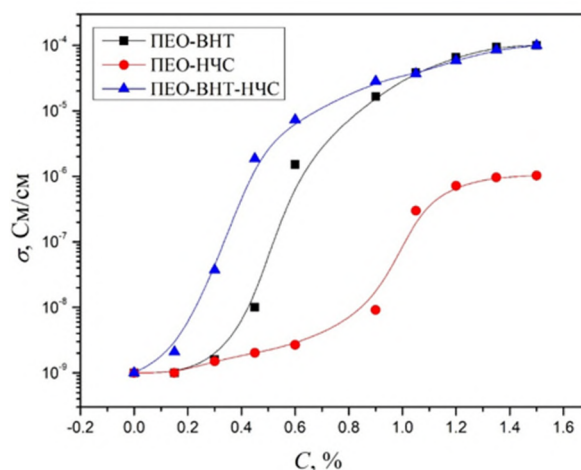
Після введення нанопаповнювачів спостерігається послідовне зменшення інтенсивності кристалічних піків, що свідчить про часткову аморфізацію полімерної матриці [15].

У випадку наповнення ВНТ інтенсивність кристалічних піків зменшується на 10-12 % вже при 0,3 % наповнювача. При 1,5 % вмісту спостерігається падіння ступеня кристалічності до 40 %, що обумовлено ефектом перешкоджання регулярному укладанню макромолекул ПЕО в присутності жорстких трубчастих структур.

Наночастинки срібла мають менш виражений вплив на кристалічність. Зменшення становить близько 5-8 % при 0,3-0,6 % і досягає 45-47 % при 1,5 %. Це пов'язано з меншою геометричною анізотропією частинок та локальністю їх взаємодії з ланцюгами ПЕО.



**Рис 1.** Дифрактограми для систем на основі ПЕО та нанонаповнювачів різних типів.



**Рис. 2.** Графіки залежності логарифму електропровідності від концентрації наповнювача для систем на основі ПЕО.

Найбільш виражений ефект зниження кристалічності спостерігається у гібридних системах ВНТ–НЧС. Вже при 0,45 % загального вмісту наповнювачів ступінь кристалічності знижується до 48 %, а при 1,5 % – до менше ніж 35 %. Це може бути наслідком комбінованого механічного та хімічного впливу [16]: ВНТ порушують впорядкування макромолекул за рахунок просторових обмежень, а НЧС – через можливу координаційну взаємодію з функціональними групами полімеру.

**Електричні властивості систем поліетиленоксид – нанонаповнювач.** Електричні властивості полімерних нанокомпозитів мають вирішальне значення для їх застосування у біомедичних сенсорах, електропровідних покриттях, антистатичних матеріалах, а також у системах із самостерилізацією за допомогою локального нагріву. Поліетиленоксид є за своєю природою діелектриком, проте додавання до нього електропровідних нанонаповнювачів здатне суттєво змінити електричну поведінку матеріалу завдяки ефектам перколяції [17].

На рис. 2 приведена залежність електропровідності від вмісту наповнювачів для систем на основі ПЕО. На графіку типу  $\log(\sigma) = f(C)$  для кожної серії спостерігається характерний S-подібний перколяційний перехід.

З рис. 2 видно, що для зразків ПЕО-ВНТ характерне різке зростання електропровідності при досягненні критичної концентрації ВНТ, тобто перколяційного порогу. Для системи ПЕО-ВНТ поріг перколяції становить близько 0,5 %. Це узгоджується з літературними даними і зумовлено формуванням неперервної електропровідної сітки з нанотрубок у діелектричній матриці [18].

До перколяційного порогу (до 0,45 %), електропровідність становить  $\sim 10^{-9}$  См/см, що є типовим для ізоляційних полімерів. При 0,6 % вмісту ВНТ електропровідність зростає до  $\sim 10^{-6}$  См/см, а при 1,5 % – перевищує  $\sim 10^{-4}$  См/см. Це свідчить про добре сформовану сітку із ВНТ, яка пронизує весь об'єм матеріалу.

З рис. 2 також видно, що системи з наночастинками срібла демонструють вищий поріг перколяції – близько 1 %, що пов'язано з частковим покриттям НЧС стабілізатором – ГР-ОІР. Присутність на поверхні частинок срібла молекул стабілізатора унеможливує прямий контакт між частинками. У такому випадку основним механізмом переносу зарядів є тунелювання [19].

До 0,9 % вмісту НЧС електропровідність залишається низькою –  $\sim 10^{-8}$  См/см. При 1,05 % спостерігається початок перколяційного підйому, а на рівні 1,5 % досягається електропровідність  $\sim 10^{-6}$  См/см.

Найбільш вражаючі результати були отримані для комбінованого нанонаповнювача. Гібридні композити з рівною масовою часткою ВНТ і НЧС (по 0,075 % – 0,75 % кожного в парі) демонстрували знижений поріг перколяції – близько 0,3 % загального наповнення.

Це свідчить про виражений синергетичний ефект, пов'язаний з тим, що ВНТ, як лінійні структури, утворюють каркас для формування електропровідної мережі, а НЧС виступають як містки, що з'єднують розірвані кластери ВНТ, заповнюючи мікропроміжки [20]. Таким чином підвищується кількість контактних точок між провідними фрагментами.

Електропровідність зростає вже на рівні 0,3 % до  $\sim 10^{-7}$  См/см, а при 0,6 % – перевищує  $\sim 10^{-5}$  См/см, що майже вдвічі ефективніше за індивідуальні наповнювачі при тому ж вмісті. При 1,5 % наповнення гібридні зразки досягають електропровідності порядку  $\sim 10^{-4}$  См/см, що відповідає антистатичним полімерним матеріалам.

**Антимікробна активність досліджуваних матеріалів.** Антимікробні властивості полімерних нанокompозитів є ключовим параметром при їх використанні у біомедичних застосуваннях, особливо у виробництві перев'язувальних матеріалів, пакувальних систем для фармацевтичної продукції, антимікробних плівок та покриттів. У цьому дослідженні було проаналізовано антимікробну активність нанокompозитних матеріалів на основі поліетиленоксиду з молекулярною масою 10000, модифікованих багатошаровими вуглецевими нанотрубками, наночастинками срібла, а також їх гібридною комбінацією.

Результати досліджень свідчать, що тип нанонаповнювача має вирішальний вплив на антимікробну активність отриманих матеріалів. Кількісні значення діаметра зон інгібіції наведено на рис. 3.

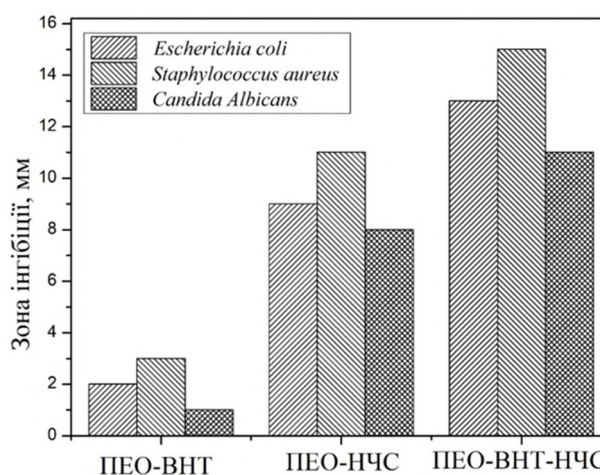
З рис. 3 видно, що нанокompозити, модифіковані лише вуглецевими нанотрубками, виявили слабку інгібуючу активність відносно тест-культур. Це пояснюється тим, що ВНТ, хоча й можуть механічно пошкоджувати клітинну мембрану мікроорганізмів та викликати локальний оксидативний стрес, не є класичними антисептиками. Їх дія, ймовірно, реалізується через фізичну взаємодію із зовнішньою мембраною бактерій та грибків, зокрема через адсорбцію й перешкоджання біоплівкоутворенню. Найбільшу, хоч і помірну, інгібуючу активність спостерігали щодо *Staphylococcus aureus*, ймовірно, через чутливішу клітинну оболонку до механічного ушкодження.

Матеріали з наночастинками срібла очікувано показали високу антимікробну активність проти всіх протестованих мікроорганізмів. Найбільший ефект спостерігався щодо *S. aureus* (зона інгібіції до 12 мм), що узгоджується з літературними даними про високу чутливість грампозитивних бактерій до срібла [21]. *E. coli* виявила дещо меншу чутливість, ймовірно через наявність додаткового зовнішнього ліпополісахаридного шару, який частково перешкоджає проникненню іонів  $Ag^+$ . *Candida albicans* проявила стійкість у межах, близьких до бактеріального рівня, що свідчить про здатність срібла пригнічувати й грибкову мікрофлору.

Матеріали, що містили одночасно ВНТ та НЧС у рівному співвідношенні, продемонстрували найвищу інгібуючу активність серед усіх зразків. Усі протестовані мікроорганізми показали суттєве пригнічення росту, з максимальними зонами інгібіції – до 16 мм для *S. aureus*, 14 мм для *E. coli* та 12 мм для *C. albicans*. Такий результат є яскравим свідченням синергетичної дії наповнювачів: ВНТ сприяють рівномірному розподілу НЧС у полімерній матриці, підвищують доступність срібла до поверхні, запобігають агрегації частинок, а також можуть додатково механічно пошкоджувати клітини. Водночас вміст кожного компонента був лише 1 %, що важливо з точки зору біосумісності та зниження токсичності.

Отже, отримані результати демонструють, що гібридна система на основі ПЕО, ВНТ і НЧС має потенціал для створення нових матеріалів із потужними антимікробними властивостями. Особливо важливо, що синергетичний ефект дозволяє знизити концентрацію срібла, що позитивно впливає на токсикологічний профіль та зменшує собівартість матеріалу.

**Висновки.** У результаті виконаної роботи було досліджено вплив вуглецевих нанотрубок, наночастинок срібла та їх комбінацій як наповнювачів на структуру та електричні властивості антимікробних полімерних нанокompозитів, на



**Рис. 3.** Значення діаметрів зон інгібіції різного типу мікроорганізмів для нанокompозитних систем на основі ПЕО.

основі поліетиленоксиду. Розроблено нові нанокомпозитні матеріали на основі ПЕО, які містять вуглецеві нанотрубки, наночастинки срібла або їх комбінацію. Встановлено, що гібридний наповнювач (ВНТ-НЧС у співвідношенні 1:1) демонструє покращені характеристики в порівнянні з системами, що містять лише один тип нанофази.

Дослідження структури показало зниження ступені кристалічності полімерної матриці при введенні наноаповнювачів різного типу. Найбільш виражений ефект зниження кристалічності спостерігається у гібридних системах ВНТ–НЧС.

Імпедансна спектроскопія показала різкий ріст електропровідності поблизу порогів перколяції: 0,5 % для ВНТ, 1 % для НЧС та лише 0,3 % для комбінованих систем у ПЕО. Це підтверджує наявність синергетичного ефекту, при якому комбіноване використання двох провідних нанофаз забезпечує формування провідної сітки при нижчих концентраціях.

Антимікробні дослідження, проведені диско-дифузійним методом, підтвердили ефективність НЧС та, особливо, гібридного наповнювача проти *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* та *Candida albicans*. Найбільші зони інгібіції досягали 15 мм для, що перевищує значення для систем із НЧС окремо. Таким чином, поєднання ВНТ з НЧС сприяє більш активному вивільненню іонів срібла завдяки збільшенню питомої площі розподілу.

Отже, у роботі встановлено синергетичну дію наночастинок срібла та вуглецевих нанотрубок, яка проявляється у зниженні порогу перколяції, покращенні електричних характеристик, а також підвищенні антибактеріальної активності.

### Література:

1. Reddy S.J. The Recent Advances in the Nanotechnology and Its Applications – A Review // IOSR J. Biotechnol. Biochem. (IOSR-JBB). – 2020. – Vol. 6 (1). – P. 24–30.
2. Liao C., Li Y., Tjong S.C. Bactericidal and cytotoxic properties of silver nanoparticles // Int. J. Mol. Sci. – 2019. – Vol. 20 (2). – P. 449.
3. Yin I.X., Zhang J., Zhao I.S., Mei M.L., Li Q., Chu C.H. The Antibacterial Mechanism of Silver Nanoparticles and Its Application in Dentistry // Int. J. Nanomedicine. – 2020. – Vol. 15. – P. 2555–2562.
4. Sivasubramaniyam V., Ramasamy S., Venkatraman M., Gatto G., Kumar A. Carbon Nanotubes as an Alternative to Copper Wires in Electrical Machines: A Review // Energies. – 2023. – Vol. 16. – P. 3665.
5. Bauhofer W., Kovacs J.Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // Compos. Sci. Technol. – 2009. – Vol. 69 (10). – P. 1486–1498.
6. Huang J., Li D., Zhao M., Mensah A., Lv P., Tian X., Huang F., Ke H., Wei Q. Highly Sensitive and Stretchable CNT-Bridged AgNP Strain Sensor Based on TPU Electrospun Membrane for Human Motion Detection // Adv. Electron. Mater. – 2019. – Vol. 5. – P. 1900241.
7. Yusof Y., Zaidi M.I., Johan M.R. Enhanced Structural, Thermal, and Electrical Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes Hybridized with Silver Nanoparticles // J. Nanomater. – 2016. – P. 1–9.

8. *Yan J., Wang Q., Yang J., Rutter P., Xing M., Li B.* Chemical Synthesis of Innovative Silver Nanohybrids with Synergistically Improved Antimicrobial Properties // *Int. J. Nanomedicine.* – 2023. – Vol. 18. – P. 2295–2305.
9. *Natsuki J., Natsuki T.* Silver Nanoparticle/Carbon Nanotube Hybrid Nanocomposites: One-Step Green Synthesis, Properties, and Applications // *Nanomaterials.* – 2023. – Vol. 13. – P. 1297.
10. *Krainoi A., Kummerlöwe C., Nakaramontri Y., Wisunthorn S., Vennemann N., Pichaiyut S., Kiatkamjornwong S., Nakason C.* Novel natural rubber composites based on silver nanoparticles and carbon nanotubes hybrid filler // *Polym. Compos.* – 2019. – P. 1–16.
11. *Tran Hoang P., Salazar N., Porkka T.N., Joshi K., Liu T., Dickens T.J., Yu Z.* Engineering Crack Formation in Carbon Nanotube-Silver Nanoparticle Composite Films for Sensitive and Durable Piezoresistive Sensors // *Nanoscale Res. Lett.* – 2016. – Vol. 11. – P. 422.
12. *Turkevich J., Stevenson P.C., Hillier J.* A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold // *Discuss. Faraday Soc.* – 1951. – Vol. 11. – P. 55–75.
13. *Rivas L., Sanchez-Cortes S., García-Ramos J.V., Morcillo G.* Growth of silver colloidal particles obtained by citrate reduction to increase the Raman enhancement factor // *Langmuir.* – 2001. – Vol. 17 (3). – P. 574–577.
14. *Lysenkov E.A., Striutskyi O.V., Klymenko L.P., Shevchenko V.V.* Silver nanoparticles stabilized by oligomeric hyperbranched ionic liquid: structure and antimicrobial properties // *Azerbaijan Chem. J.* – 2024. – No. 1. – P. 60–69.
15. *Tarani E., Arvanitidis I., Christofilos D., et al.* Calculation of the degree of crystallinity of HDPE/GNPs nanocomposites by using various experimental techniques: a comparative study // *J. Mater. Sci.* – 2023. – Vol. 58. – P. 1621–1639.
16. *Sarhan A.S., Abdel-Hamid M.I., Hanie R.* Green synthesis of (CS/OLE) AgNPs and evaluation of their physico-chemical characteristic // *Appl. Nanosci.* – 2022. – Vol. 12. – P. 2765–2776.
17. *Klepko V.V., Lysenkov E.A.* Features of percolation transition in systems on the basis of oligoglycols and carbon nanotubes // *Ukr. J. Phys.* – 2015. – Vol. 60, No. 9. – P. 944–949.
18. *Lysenkov E.A., Klepko V.V., Lysenkova I.P.* Features of microstructure and percolation behavior of polypropylene glycol, filled by multiwalled carbon nanotubes // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2017. – Vol. 9, No. 5. – P. 05021-1–05021-6.
19. *Zhu L.-J., Cai W.-Z., Gu B.-Q., Tu S.-T.* Tunneling percolation model of the electrical conductivity of particulate nanocomposites // *Mod. Phys. Lett. B.* – 2009. – Vol. 23, No. 10. – P. 1273–1279.
20. *Sagalianov I., Vovchenko L., Matzui L., Lazarenko O.* Synergistic enhancement of the percolation threshold in hybrid polymeric nanocomposites based on carbon nanotubes and graphite nanoplatelets // *Nanoscale Res. Lett.* – 2017. – Vol. 12, No. 1. – P. 140.
21. *Chapa González C., González García L.I., Burciaga Jurado L.G., Carrillo Castillo A.* Bactericidal activity of silver nanoparticles in drug-resistant bacteria // *Braz. J. Microbiol.* – 2023. – Vol. 54, No. 2. – P. 691–701.

*E. A. Lysenkov, O. V. Striutskyi*

## **Structure and electrical properties of antimicrobial polymer nanocomposites filled with carbon nanotubes and silver nanoparticles**

### **SUMMARY**

*The work investigated the structure, electrical conductivity and antimicrobial properties of polyethylene oxide-based nanocomposites modified with multi-walled carbon nanotubes (CNTs) and silver nanoparticles (AgNPs). X-ray diffraction analysis showed that the introduction of different types of fillers leads to a decrease in the degree of crystallinity of the polymer matrix. The greatest suppression of the crystallinity of the system was observed when filled with a hybrid filler. Impedance spectroscopy revealed a percolation behavior of electrical conductivity with the values of percolation transitions: 0.5% for CNTs, 1% for AgNPs and only 0.3% for the hybrid filler. Antimicrobial studies showed that hybrid composites are the most effective against *S. aureus*, *E. coli* and *C. albicans*, demonstrating inhibition zones up to 16 mm. The results obtained confirm the promising potential of combined nanofillers for creating functional materials with improved conductive and biocidal properties.*

**Keywords:** *carbon nanotubes, silver nanoparticles, polymer nanocomposites, electrical percolation, degree of crystallinity, antimicrobial activity.*

УДК 541.64:536.6

**Січкач Т. Г.<sup>1</sup>, Рокицький М. О.<sup>2</sup>, Благодаренко Л. Ю.<sup>3</sup>,  
Василенко С. Л.<sup>4</sup>, Шут А. М.<sup>5</sup>**

<sup>1,2,3,4</sup>УДУ імені Михайла Драгоманова, м. Київ, Україна,  
вул. Пирогова, 9, Київ, 01601, Україна

E-mail: [maksalrokitskiy@gmail.com](mailto:maksalrokitskiy@gmail.com)

<sup>5</sup>НТУУ “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”,  
проспект Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

ORCID: <sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0001-8885-0170>

<sup>2</sup> <https://orcid.org/0000-0002-1057-5057>

<sup>4</sup> <https://orcid.org/0009-0001-7451-3015>

<sup>5</sup> <https://orcid.org/0000-0003-1969-1035>

## **Дослідження кінетики процесу отвердження епоксидного полімеру механічними та теплофізичними методами**

*Дослідження присвячене вивченню кінетики отвердження епоксидних полімерів ультразвуковим та теплофізичним методами. Використано епоксидну смолу ЕД-20, отверджену ПЕПА, а також модифіковані композиції. Вимірювання швидкості та затухання ультразвуку дозволили визначити стадії гелеутворення, зростання зшивання та перехід у склоподібний стан. Отримані результати узгоджуються з теплофізичними даними температури та теплопровідності, що відображають екзотермічний характер реакції. Дослідження демонструє ефективність обох методів для аналізу структуроутворення та має практичне значення для оптимізації технологічних режимів обробки епоксидних композицій.*

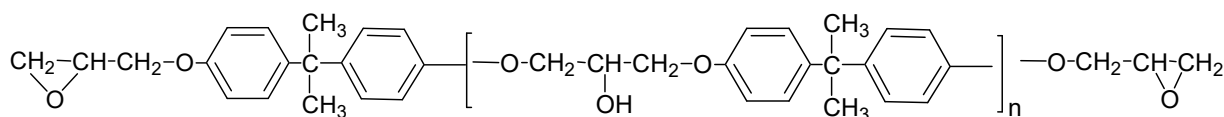
**Ключові слова:** епоксидний полімер, склування, отвердження, швидкість поширення ультразвуку, коефіцієнт теплопровідності.

**Вступ.** При кінетичних дослідженнях процесів структуроутворення в полімерах (кристалізація, тверднення, склування, розчинення та ін.), використовують різноманітні методи: калориметричні, механічні релаксаційні, ультразвукові та ін. При цьому найбільш поширеними є калориметричні та ультразвукові. Недоліком калориметричного методу, хоча ми його активно використовуємо [1], є обмеженість можливостей використання зразків різної форми, конфігурації, маси та ін. Тому найбільш ефективними та доступними залишаються ультразвукові дослідження.

Властивості епоксидних полімерів і композицій на їх основі визначаються структурою на різних рівнях її організації. Структура в свою чергу формується в процесі синтезу і часто визначається умовами протікання останнього. Разом з тим в літературі практично відсутня інформація про зміну фізичних властивостей в процесі тверднення епоксидних полімерів. В той же час це питання має не тільки чисто теоретичне, але й велике практичне значення – для визначення технологічних і експлуатаційних можливостей епоксидних композицій, і потребує систематичного вивчення.

В процесі утворення епоксидного полімеру, як правило, реалізується ситуація, при якій вихідні компоненти (епоксидна смола, твердник, каталізатор і модифікатор) являють собою суміш рідин різної в'язкості при температурі реакції, в той час як кінцевий високомолекулярний продукт виявляється склоподібним. Таким чином, система в процесі тверднення проходить через ряд важливих процесів і фізичних станів таких як: гелеутворення, склування та інше. При цьому спостерігається, як правило, значне збільшення температури композиції за рахунок екзотермічних ефектів, що супроводжують реакцію отвердження.

**Об'єкти та методи дослідження.** Для дослідження були обрані композиції на основі епоксидної діанової смоли ЕД-20, яку отверджували поліетиленполіаміном ПЕПА в пропорціях 100:10. В якості модифікаторів використовували традиційний пластифікатор дибутилфталат ДБФ та епоксидетер ЕЕТ [2] в кількості 10 масових частин на 100 масових частин епоксидної смоли.

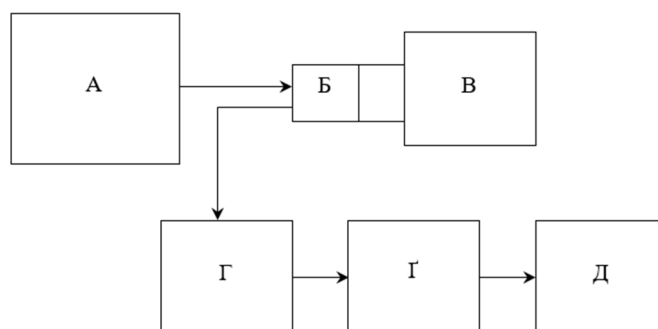


**Рис.1.** Хімічна формула епоксидної діанової смоли ЕД-20.

Контроль структуроутворення здійснюється на основі вимірювання швидкості та затухання ультразвуку. В наших дослідженнях ми використовували ехо-імпульсний метод [3]. Вимірювання швидкості ультразвуку (в м/с) в досліджуваному зразку відбувається за рахунок фіксування імпульсів з перетворювача за певний інтервал часу. Ця величина пропорційна до товщини зразка і є шуканою швидкістю. Результат вимірювання отримували з цифрового індикатора.

Вимірювання коефіцієнта затухання ультразвуку здійснюється за рахунок відліку числа імпульсів з перетворювача за певний інтервал часу. Отримана величина пропорційна до логарифму відношення амплітуд імпульсів ультразвуку є шуканим коефіцієнтом затухання. Результат так само фіксується на цифровому показнику. За допомогою цих параметрів можна визначити досить точно динамічний модуль пружності і тангенс кута механічних втрат  $\text{tg}\delta$  [3], які, своєю чергою, стосуються не лише механічних показників досліджуваного зразка, але за їх допомоги можна проаналізувати внутрішню структуру матриці. Визначення швидкості поширення та коефіцієнта поглинання ультразвуку з відносно низьким коефіцієнтом поглинання проводять за наступною схемою (рис.2).

З генератора А подаються електромагнітні імпульси на випромінювач ультразвукових коливань Б (принцип дії якого ґрунтується на явищі п'єзоєфекту). Утворений ультразвуковий імпульс, поширюється у дослідному зразку В, і відбиваючись від задньої грані зразка знову потрапляє у випромінювач Б (зворотній п'єзоєфект), що перетворює акустичний імпульс в електричний. Далі утворений сигнал потрапляє на підсилювач Г, потім на індикаторний І та обчислювальний блок Д. На екрані індикаторного блоку І спостерігається серія відбитих затухаючих ехо-імпульсів. Досліджуваний зразок вміщено в спеціальну кювету, що дає



**Рис.2.** Структурна схема експериментального дослідження з визначення швидкості поширення та коефіцієнта поглинання ультразвуку.

можливість починати вимірювання в рідкому стані суміші смоли та твердника, і закінчувати в склоподібному полімері.

Даний метод використовувався для дослідження кінетики структуроутворення при отвердженні епоксидного полімеру ЕД-20 поліетиленполіаміном при температурі 300 К. Отримано кінетичні криві, тобто залежність модуля пружності епоксидного полімеру від часу отвердження. Отримані криві мають характерні точки перегину, яким відповідають максимуми механічних втрат. Отвердження епоксидної композиції є складний процес при якому спостерігаються такі ключові етапи, як: гелеутворення, зростання ступеня зшивання композиції, а потім поступовий перехід до склоподібного стану.

Раніше ми досліджували кінетику отвердження даних композицій теплофізичними методами на основі температурних залежностей питомої теплоємності [1] та залежності коефіцієнта теплопровідності [4]. В цих дослідженнях використовувався зонд, який містив нагрівач та термопару. Короткочасний електричний сигнал в нагрівачу створював тепловий імпульс. А за допомогою термопари фіксувалась швидкість зміни температури. Калібровка зонду здійснювалась за допомогою еталонних рідин [4]. Таким чином ми оцінювали температуру зразку та коефіцієнти тепло- і температуропровідності в даний момент експерименту.

Ультразвукові та теплофізичні дослідження проводились незалежно при однакових умовах.

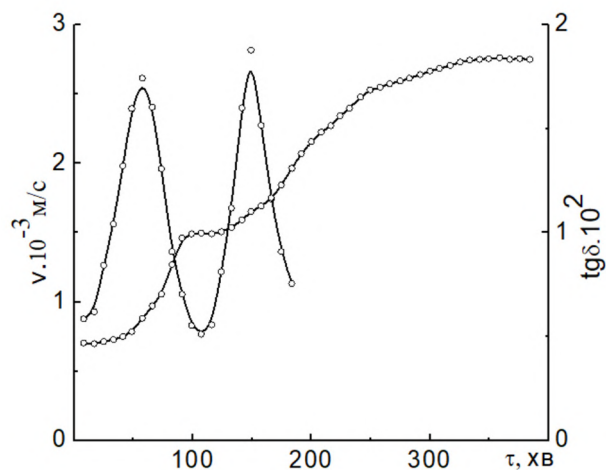
**Результати та їх обговорення.** На рис.3 представлено залежності швидкості поширення ультразвуку епоксидного полімеру від часу протікання реакції отвердження.

Компоненти змішувались і швидко поміщались в кювету, і зразу починались вимірювання. Отримані криві мають характерні точки перегину, яким відповідають максимуми механічних втрат. Отвердження епоксидної композиції є складний процес при якому спостерігаються такі ключові етапи, як: гелеутворення та поступовий перехід до склоподібного стану (~300 хв.).

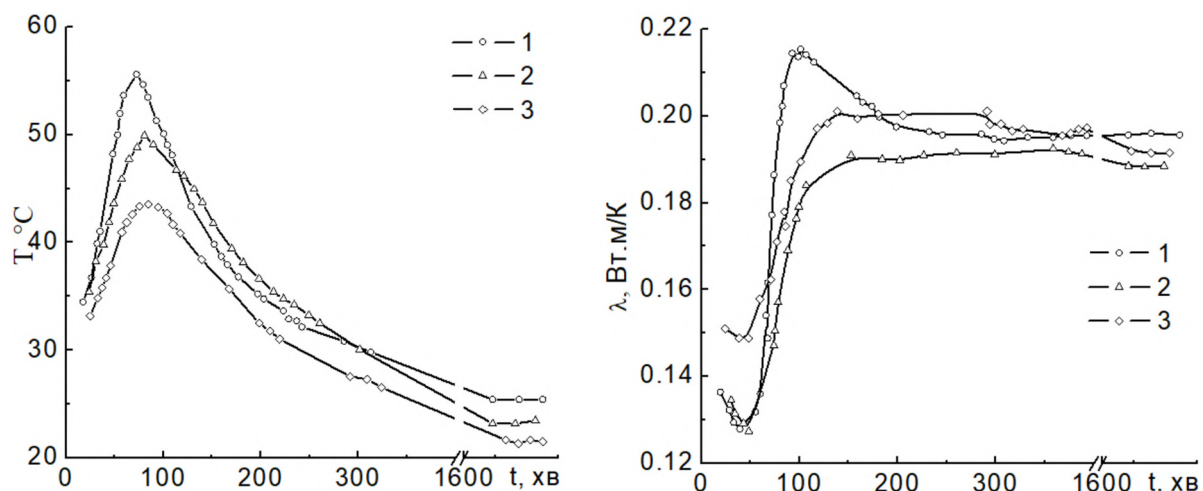
Отримані результати добре співвідносяться з результатами наших попередніх досліджень кінетики отвердження, проведеними теплофізичними методами [1,5] Рис.4. Вимірювання проводилось за допомогою лінійного зонду постійної потужності. Сам зонд являє собою манганіновий каркас, на який біфілярно, в

один шар, намотано мідний дріт, який виконував функцію нагрівача і, одночасно, датчика температури (термометра опору). По суті експеримент зводився до отримання термограми нагріву зонду в досліджуваному зразку. Подавався короткочасний електричний сигнал (~5 с.) і фіксувався відвід тепла від зонду. Одночасно вимірювалась температура. Градування відбувалось по еталонним рідинам з відомими коефіцієнтами теплопровідності.

Процес отвердження можна поділити на три досить чіткі стадії: – від моменту змішування компонент до гелеутворення (~ 0 ÷ 50 хв.). Система являє собою суміш смоли, отверджувача і модифікатора. Починається взаємодія епоксидних груп смоли з амінними групами твердника. Розкриття кожної епоксидної групи супроводжується виділенням теплової енергії (температура зростає), про що можна пересвідчитись з теплофізичних досліджень [4] Рис.4. Реакція уже почалась, але степінь конверсії ще недостатня для переходу системи в гелеподібний стан. Зменшення теплопровідності в цей момент (Рис.4.б) пояснюється різким зменшенням в'язкості і міжмолекулярної взаємодії, а також збільшенням теплової рухливості, викликаних підвищенням температури за рахунок екзотермічної реакції отвердження. При цьому на самих початкових стадіях коефіцієнт теплопровідності є адитивною сумою теплопровідності смоли, отверджувача і модифікатора.



**Рис.3.** Залежності швидкості поширення ультразвукових хвиль та тангенса кута механічних втрат від часу експерименту композиції ЕД-20+ПЕПА.



**Рис.4.** Залежності температур сумішей (а) та коефіцієнту теплопровідності  $\lambda$  (б) від часу отвердження композицій: 1 – ЕД-20+ПЕПА, 2 – ЕД-20+ПЕПА+ДБФ, 3 – ЕД-20+ПЕПА+ЕЕТ.

Наступна стадія (~ 50 ÷ 110 хв.) характеризується досягненням конверсії достатньої для переходу системи в гелеподібний стан. Вигляд кінетичних залежностей швидкості поширення ультразвуку та коефіцієнту теплопровідності різко змінюються. Швидкість поширення ультразвуку і коефіцієнт теплопровідності суттєво зростають. Очевидно це пов'язано з наростанням зшитої частини полімеру в системі, що твердне. (Саме інтервалу гелеутворення відповідає максимальне підвищення температури екзотермічної реакції Рис.4.а). При подальшому збільшенні степені конверсії збільшується і температура склування системи і настає момент, коли система переходить в склоподібний стан (~ 250 ÷ 300 хв.). Степінь завершеності реакції становить ~ 50 ÷ 60%. При цьому повністю загальмовується сегментарна рухливість. Реакція практично припиняється. Продовження реакції можливе лише за рахунок локальних видів теплової рухливості, які ще залишаються "розмороженими" при температурі реакції. При цьому повного доотвердження в композиціях можна досягти при збільшенні температури отвердження [1].

### Висновки

Результати дослідження показали ефективність як акустичного, так і теплофізичного методів при оцінці кінетики отвердження епоксидних полімерів та вивчення їх фізичних властивостей. Отримані результати можуть мати вагомое практичне значення. Так, визначені етапи реакції можуть визначати граничний час перебування композиції в розливних пристроях (наприклад екструдері), по досягненню якого композиція повинна бути видалена з нього, оскільки переходить у склоподібний стан.

Запропонований пристрій дозволяє здійснювати дослідження кінетики структуроутворення в епоксидних полімерах із можливістю збереження як вимірювального зонду, так і отриманого зразка для реалізації подальших досліджень.

### Література

1. Січкара Т.Г., Рокицький М.О., Благодаренко Л.Ю., Шут А.М. Фізичні властивості епоксидних полімерів в процесі отвердження // Фізика аеродисперсних систем. – 2024. – №62. – С. 8-14.
2. Січкара Т.Г., Рокицький М.О., Янчевський Л.К., Рокицька Г.В., Урсул К.В., Шут М.І. Фізико-механічні та релаксаційні властивості системи ПХТФЕ – нанодисперсний графіт // Фізика аеродисперсних систем. – 2020. – № 58. – С. 15-25.
3. Шут М.І., Левандовський В.В., Січкара Т.Г., Янчевський Л.К. Спеціальний фізичний практикум. – К.: НПУ імені М.П. Драгоманова. – 2017. – 190 с.
4. Shut N.I., Sichkar T.G., Dryn A.P., Duschenko V.P. Change of thermal properties of epoxy polymers in the process of curing // Acta Polymerica. – 987. – V.38, №7. – P. 446-449.
5. Січкара Т.Г., Рокицький М.О., Василенко С.Л., Шут А.М. Вивчення впливу модифікуючих добавок на кінетику тверднення епоксидних полімерів. XV Українська конференція з високомолекулярних сполук з міжнародною участю «ВМС-2022» (25-27 жовтня 2022 року). Матеріали конференції. – К.: Ліра. – 2022. – С. 75.

**Sichkar T. G., Rokytskyi M. O., Blahodarenko L. Yu., Vasylenko S. L., Shut A. M.**

## **Investigation of the kinetics of epoxy polymer curing using mechanical and thermophysical methods**

*The article investigates the kinetics of curing in epoxy polymers using a combination of ultrasonic acoustic methods and thermophysical measurements. Epoxy materials are widely used in engineering, construction, and composite technologies, and their final properties depend strongly on the structural transformations occurring during curing. Despite the broad application of epoxy systems, detailed information regarding the evolution of their physical properties during the curing process remains limited, which highlights the relevance of the study.*

*The compositions based on the epoxy resin ED-20 cured with polyethylene polyamine (PEPA), including systems modified with dibutyl phthalate (DBF) and epoxy ether (EET) are examined. Structural changes during curing are monitored by measuring the ultrasonic wave velocity and attenuation using an echo-pulse method. This approach enables real-time observation of transitions from the initial liquid mixture to the gel state and finally to the glassy polymer. Because ultrasonic parameters are highly sensitive to changes in molecular mobility, crosslinking density, and internal structural rearrangements, they serve as effective indicators of the curing stages.*

*The study identifies three main stages of epoxy polymer curing. The first stage, up to approximately 50 minutes, corresponds to the onset of chemical interaction between the resin and hardener. During this period, heat release from exothermic reactions results in increasing temperature and decreasing thermal conductivity, reflecting lowered viscosity and enhanced molecular mobility. The second stage ( $\approx 50$ – $110$  minutes) marks the formation of a gel network. Both ultrasonic velocity and thermal conductivity increase significantly, indicating rapid growth of crosslink density. This interval also corresponds to the maximum exothermic effect. The final stage ( $\approx 250$ – $300$  minutes) represents the transition to the glassy state, where segmental mobility becomes greatly restricted and the curing process effectively stops, reaching about 50–60% conversion. Completion of curing is possible only at higher temperatures.*

*In parallel, thermophysical measurements based on temperature evolution and thermal conductivity provide independent confirmation of the observed stages. A special linear probe containing a heater and thermocouple is used to measure heat propagation dynamics, enabling correlation with ultrasonic results. These data reinforce the understanding of structural transformations occurring throughout curing.*

*The authors emphasize the practical significance of the findings. Determining the characteristic points of gelation and vitrification allows optimization of industrial processes involving epoxy polymers, such as extrusion, casting, and forming. Knowledge of the cure kinetics helps define the allowable residence time of the polymer in technological equipment before it becomes immobile due to vitrification. Furthermore, the experimental setup developed in the study enables repeated use of the measurement probe and retention of the cured sample for additional analysis.*

*Overall, the research demonstrates that combined acoustic and thermophysical methods are highly effective for characterizing the kinetics and structural evolution of epoxy polymers, contributing both to fundamental understanding and applied material engineering.*

**Keywords:** epoxy polymer, glass transition, curing, ultrasound propagation velocity, heat conductivity coefficient.

## ФІЗИКА ГОРІННЯ

УДК 536.4

**Калінчак В. В.<sup>1</sup>, Черненко О. С.<sup>2</sup>, Дунаєвська Н. І.<sup>3</sup>, Бондзик Д. Л.<sup>4</sup>**

<sup>1,3,4</sup>Інститут теплоенергетичних технологій НАН України

<sup>2</sup>Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

E-mail: [teplophys@onu.edu.ua](mailto:teplophys@onu.edu.ua)

ORCID: <sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0002-9123-2450>

<sup>2</sup> <https://orcid.org/0000-0002-3722-0694>

<sup>3</sup> <https://orcid.org/0000-0003-3271-8204>

<sup>4</sup> <https://orcid.org/0000-0003-3123-1971>

### **Аналітичне дослідження концентрацій кисню займання та погасання сухих залишків (коксів) частинок вугілля різного ізоморфізму**

Зменшення запасів антрациту та розширення використання низькорекційних вугілля і біомаси в тепловій енергетиці зумовлюють необхідність детального аналізу умов займання, поруватих вуглецевих частинок, які обумовлені в першу чергу концентрацією кисню в залежності від температури і діаметра частинок ; в другу чергу – температурою і тиску окисника. У роботі досліджено вплив роду вугілля, діаметра, температури окисника на концентрації кисню займання та погасання поруватих частинок вугілля і біомаси різного ізоморфізму в газових сумішах, що містять кисень, за кімнатної температури. Основну увагу приділено частинкам, які складаються з вуглецевого залишку після виділення летких речовин.

Розроблено фізико-математичну модель теплової поведінки поруватої вуглецевої частинки з урахуванням тепловиділення внаслідок гетерогенних реакцій окислення, теплообміну з навколишнім газовим середовищем і стінками реактора, а також внутрішньої дифузії кисню та хімічного реагування в порах. У моделі враховано вплив ізоморфізму вугілля через зміну енергії активації, поруватості, питомої поверхні пор і густини частинок. Отримано аналітичні залежності для стаціонарних температур частинок та критичних умов займання і погасання.

Показано існування гістерезисної області параметрів, у межах якої займання поруватих частинок можливе шляхом короткочасного підвищення їх початкової температури вище критичного значення. Перехід від антрациту до більш поруватого деревного вугілля приводить до зниження температур займання, мінімальної концентрації кисню та розширення діапазону розмірів частинок, здатних до займання в холодних газових сумішах. Доведено, що врахування реагування всередині пор є необхідним для коректного опису процесів займання і горіння поруватих вуглецевих матеріалів.

**Ключові слова:** вугілля, кисень, частинка, займання, погасання, гістерезис, реагування в порах.

**Актуальність.** Зменшення запасів антрациту для задач теплової енергетики змусило шукати можливості ефективного використання інших менш енергетичних типів вугілля. В той же час саме в котлах для отримання тепла зараз активно ведуться роботи по заміні частини вугілля на біомасу, яка переважно складається з сухих твердих органічних речовин, зазвичай у вигляді деревних пелет чи відходів сільського господарства [1, 2].

Вугілля має багато активних груп, які можуть взаємодіяти з киснем за кімнатної температури, що супроводжується значним виділенням тепла [3, 4].

Температура вугілля зростатиме, коли тепло не розсіюється достатньо, що називається самозайманням. Якщо самозаймання не буде виявлено та не вжито заходів вчасно, воно може легко перерости в тліюче або полум'яне горіння залежно від таких факторів, як концентрація кисню [5].

Вугілля перед спалюванням перетворюють в пил з 90% частинок менше 80 мкм, а іноді і 50 мкм [6]. Частинки сухого біопалива зазвичай складають менше 1 мм. Як і частинки вугілля, так і біопалива, містять значну частину летких речовин, які при порівняно невеликому нагріванні доволі легко відділяються від частинок і починають горіти нагріваючи оточуюче частинки газове середовище.

В такій задачі важливим є критичні умови, які потрібно організувати для самозаймання і подальшого горіння таких частинок, які складаються з вугільного залишку без летких речовин у складі. Важливим параметром є висока температура газової суміші, що містить окисник. Реалізація в цьому випадку займання пилу, зазвичай, потребує на початковому етапі суттєвого розігріву цієї суміші. Коксові частинки антрациту мають високі температури займання (близько 1200-1400 К) [7]. Вміст летких речовин зменшує її до 800 К [8]. На реалізацію високо-температурного режиму (горіння) таких частинок при ще менших температурах газової суміші (і при кімнатній температурі), практично не зверталася увага.

Відомо, що вугілля різного ізоморфізму, можна відрізнити в першу чергу енергією активації для основної реакції горіння вуглецю [7]. Так для антрацитів  $E_1 = 130 - 146$  кДж/моль, для деревного вугілля  $E_1 = 75-84$  кДж/моль. Така відмінність пояснюється не тільки різної морфологією вугілля, але і впливом поруватості. Так вплив внутрішнього реагування при значній поверхні пор призводить до зменшення ефективної енергії активації реакції в два рази.

З іншого боку менш енергетичне вугілля зменшує максимальні температури горіння пилового факелу. І тоді вплив послідовної реакції вуглецю з діоксидом вуглецю  $C + CO_2 = 2CO$  (III) стає несуттєвим, а основними є паралельні хімічні реакції вуглецю з киснем  $C + O_2 = CO_2$  (I),  $2C + O_2 = 2CO$  (II).

**Метою даної роботи** є визначення критичних умов займання і погасання поруватих частинок вугілля різного ізоморфізму в газових сумішах кімнатної температури.

**Об'єкти:** електродне вугілля (Е), антрацит(А), кокс газового вугілля (Г), деревне вугілля (Д), які відрізняються густиною, енергією активації, питомою поверхнею пор та змістом золи.

**Постановка задачі.** Зміна середнього значення температури поруватої вуглецевої частинки визначається виділенням тепла в результаті протікання хімічних реакцій  $q_{ch}$ , теплообміном частинки з газом  $q_g$  і зовнішніми стінками  $q_w$ :

$$\frac{c_c \rho_c d}{6} \frac{\partial T}{\partial t} = q_{eff}, \quad q_{eff} = q_{ch} - q_g - q_w, \quad T(t=0) = T_b, \quad (1)$$

$$q_{ch} = (Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left( 1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) (1 - X_a) \rho_{gs} Y_{O_2s},$$

де  $c_c, \rho_c$  – питома теплоємність і густина частинки;  $T_b$  – початкова температура частинки,  $Q_1, Q_2$  – теплові ефекти хімічних реакцій (I) – (II), розраховані на одиницю маси  $O_2$ . В результаті реакцій (I) – (II) відбувається в часі зменшення діаметра  $d$  в результаті реакцій на поверхні тагустинир поруватої частинки за рахунок реагування всередині пор:

$$(1 - X_a) \frac{\partial d}{\partial t} = - \frac{2M_c}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \frac{\rho_{gs}}{\rho} Y_{O_2s}, \quad d(t=0) = d_b, \quad (2)$$

$$(1 - X_a) \frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{6}{d} \cdot \frac{M_c}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \frac{k_v}{k_1 + k_2} \rho_{gs} Y_{O_2s}, \quad \rho(t=0) = \rho_b, \quad (3)$$

$$k_v = \frac{2D_v}{d} (Se_v \text{cth} Se_v - 1), \quad Se_v = \sqrt{\frac{F_v d^2 (k_1 + k_2)}{4D_v}}, \quad \rho_{gs} = \rho_{g0} \frac{T_0}{T} \frac{P}{P_0}, \quad k_1 = k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right),$$

$$k_2 = k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right), \quad k_{01,2} = k^* \exp\left[-\frac{E_{1,2}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T^*}\right)\right], \quad E_2 = 1.1E_1,$$

де  $k_1, k_2$  – константи хімічних реакцій (I) – (II), м/с;  $k_v$  – константа внутрішнього реагування, м/с;  $Y_{O_2s}$  – відносна масова концентрація кисню на поверхні частинки;  $D_v$  – коефіцієнт внутрішньої дифузії кисню всередині пор, м<sup>2</sup>/с;  $F_v$  – питома поверхня пор, м<sup>-1</sup>;  $Se_v$  – внутрішнє число Семенова, що визначає відносну роль хімічного реагування на поверхні пор до масопереносу кисню в порах;  $d_b, \rho_b$  – початкові діаметр і густина частинки;  $T^* = 2600$  К,  $k^* = 100$  м/с.

Розрахунки проводились при наступних параметрах:  $Q_1 = 12.343$  МДж/кг $O_2$ ,  $Q_2 = 6.844$  МДж/кг $O_2$  [7].

Коефіцієнт внутрішньої дифузії кисню в порах, питома поверхня пор виражається через поруватість частинки і коефіцієнт дифузії горючої речовини в газовій фазі [7, 9]:

$$D_v = \chi^2 \cdot D_g, \quad F_v = \chi(1 - \chi) \cdot F_{v0}, \quad \chi = 1 - \frac{\rho}{\rho_{real}},$$

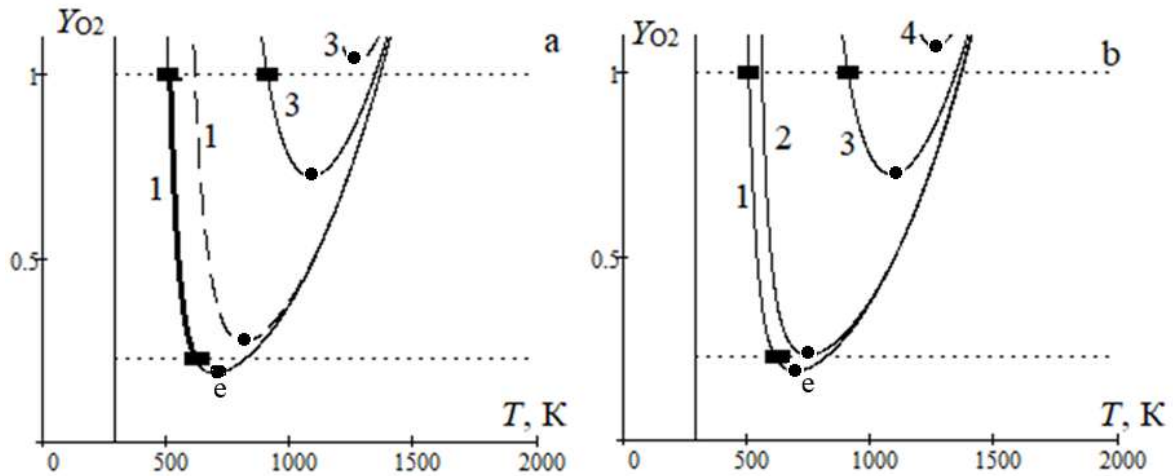
де  $\chi$  – поруватість частинки (відношення об'єму пор до об'єму цілої частинки);  $\rho_{real}$  – дійсна густина матеріалу частинки.

При природній конвекції критерій Нусельта визначається критерієм Грасфгофа [10]:

$$Nu = 2 + 0.42(Gr \cdot Pr)^{0.25}, \quad Gr = \frac{gd^3}{\nu_g^2} \cdot \frac{(T - T_g)}{T_0}.$$

При визначення критичної залежності для частинок діаметром 1-15 мм було вибрано характерне «середнє» значення числа Нусельта  $Nu = 4.5$ .

**Запалювання в холодних сумішах.** Для аналітичного дослідження характеристик запалювання частинок коксу в азотно-кисневих сумішах розглянута залежність концентрації кисню від стаціонарної температури (з умови  $q_{eff} = 0$  рівняння (1)):



**Рис. 1.** Вплив роду вугілля на залежність концентрації кисню від стаціонарної температури частинки. Діаметром 13 мм в газовій суміші кімнатної температури ( $T_g = 293$  К). ■ – експеримент [11]. а) 1 – Д, 3 – А. Суцільна – врахування реагування в порах, пунктир – без реагування в порах. б) 1 – Д, 2 – Г, 3 – А, 4 – Е.

$$Y_{O_2} = \frac{c_{pg} \rho_g \frac{D_g Sh}{d} (T - T_g) + \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}{(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right) (1 - X_a) \rho_{gs} \left(1 + \frac{k_1 + k_2}{D_g Sh} \frac{\rho_{gs}}{\rho_g} \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right) d\right)}. \quad (4)$$

В попередніх дослідженнях [11, 12] проводилися експериментальні дослідження запалювання і горіння великих частинок вугілля в холодних азотно-кисневих сумішах. Об'єктами дослідження були взяті частки деревного вугілля і антрациту з діаметром від 7 до 15 мм. В таких сумішах спостерігається критичне значення початкової температури, при перевищенні якої спостерігається самовільне зростання температури і досягнення квазістійкого режиму горіння. В повітрі для частинок деревного вугілля критичне значення початкової температури лежить в межах 600-650 К, в кисні – 525-555 К, для антрациту тільки в кисні – 895-925 К. З частинками електродного вугілля запалювання в кисні не вдалося реалізувати.

Зольний шар на деревному вугіллі слабкий, неміцний: руйнується при слабкому обдуванні, тому її вплив для рухомої частинки незначний.

На рис. 1 представлені стаціонарні залежності (4) в газових сумішах кімнатної температури. Для частинки деревного вугілля і в повітрі, і в кисні (рис. 1а, крива 1, жирна лінія) є температура запалювання-критичне значення початкової температури, більше якої відбувається перехід на стійку гілку температури горіння. Так, для ряду концентрацій кисню існує три стаціонарні температури, які відповідають низькотемпературному окисленню, температурі запалювання і горінню. Для частинки антрациту горіння можливе лише для високих концентрацій кисню.

На рис. 1а представлено порівняння залежностей (4) з врахуванням додаткового реагування в порах і без нього. Існує думка, що велика поруватість

**Таблиця 1.** Прийняті властивості для коксів вугілля

Вид коксу вугілля	Густина, кг/м <sup>3</sup>	Енергія активації $E_1$ , кДж/моль	Питома поверхня пор $F_{v0}$ , м <sup>2</sup> /м <sup>3</sup>	Зольність $X_a$
Електродне (Е)	1600	155	$2.5 \cdot 10^5$	0
Антрацит (А)	1550	140	$5.0 \cdot 10^5$	0.01
Газове (Г)	800	100	$2.5 \cdot 10^5$	0.08
Деревне (Д)	450	70	$5.5 \cdot 10^4$	0.05

призводить до зменшення видимої енергії активації в два рази в порівнянні з електродним вугіллям. Наприклад енергія активації деревного вугілля: 70 і 155 кДж/моль. Тому, начебто, взявши меншу енергію активації, враховувати додатково реагування в порах не потрібно.

Однак, як видно з порівняння дослідних даних по запалюванні великих частинок деревного вугілля і антрациту (рис. 1а), враховувати реагування в порах необхідно. Воно (наприклад для деревного вугілля) суттєво зменшує температури запалювання і допомагає це зробити в повітрі кімнатної температури.

Для коксів вугілля, вказаних в табл. 1, відмінність проявляється по енергії активації реакції (I) і густині коксу. Густина впливає на реагування всередині пор через питому поверхню пор і поруватість. Так (рис. 1b), при зміні ізоморфізму вугілля (від малопоруватого антрациту з високою енергією активації до високопоруватого деревного вугілля з низькою енергією активації) відбувається зниження температур запалювання і мінімальної концентрації кисню в суміші, при якій можливе запалювання великих частинок коксу.

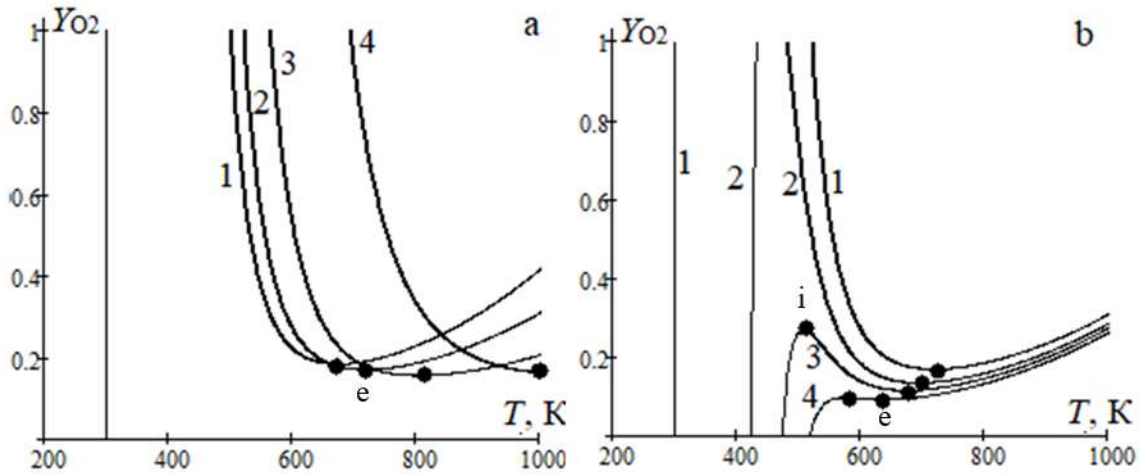
На відміну від температур запалювання частинки узгодження температур горіння спостерігається лише в разі горіння частинки деревного вугілля в холодному повітрі. Це пояснюється відсутністю при низьких температурах (нижче 1000 К) гомогенного горіння чадного газу поблизу поверхні частинки, що спостерігається візуально у вигляді яскравої хмари біля поверхні частинки. Ця реакція погіршує дифузію кисню і, отже, зменшує його поверхневу концентрацію. Тому реальні температури горіння частинок будуть менше, ніж розраховані за формулою (4).

На рис. 2 представлені стаціонарні залежності (4) для різних діаметрів частинок коксу деревного вугілля і температури оточуючої газової суміші.

Так зі зменшенням діаметру частинки її температура запалювання збільшується. Це обумовлено в першу чергу збільшенням тепловіддачі з одиниці поверхні частинки. Нижня межа запалювання по концентрації кисню  $Y_{O_2e}$  в межах від 1 до 15 мм практично не залежить від діаметру частинки.

Зі зростанням температури газового середовища можливості для реалізації горіння якісно змінюються. Так при температурах  $T_g > 520$  К можлива реалізація самозаймання:  $Y_{O_2i} < 1$  [13].

На стаціонарній залежності  $Y_{O_2}(T)$  максимум (рис.2b) визначає критичну умова самозаймання (точка і), а мінімум – критичну умова погасання (точка е) частинки коксу. В режимі низькотемпературного окислення температура части



**Рис. 2.** Залежність концентрації кисню від стаціонарної температури частинки. Кокс деревного вугілля в газовій суміші кімнатної температури ( $T_g = 293$  К). а) вплив діаметру частинки  $d$ : 1 – 15 мм, 2 – 10 мм, 3 – 5 мм, 4 – 1 мм. ( $T_g = 293$  К,  $T_w = 293$  К). б) вплив температури газової суміші  $T_g$  ( $T_w = 293$  К,  $d = 10$  мм): 1 – 293 К, 2 – 500 К, 3 – 600 К, 4 – 700 К. Діаметр частинки 10 мм. Насичена товста лінія – залежність критичного значення концентрації кисню від початкової температури.

нки повільно зростає з ростом концентрації кисню в газі. При досягненні  $T_i$  відбувається стрибкоподібний перехід на стійкий режим горіння частинки. Температура горіння також зростає при збільшенні  $Y_{O_2}$ . Навпаки, при зменшенні  $Y_{O_2}$  температура горіння зменшується і при досягненні критичних значень  $Y_{O_{2e}}$  і  $T_e$  відбувається погасання поверхневих хімічних реакцій. Крива, що лежить між точками **i** та **e**, визначає температури запалювання частинок. Це – гістерезисна область займання.

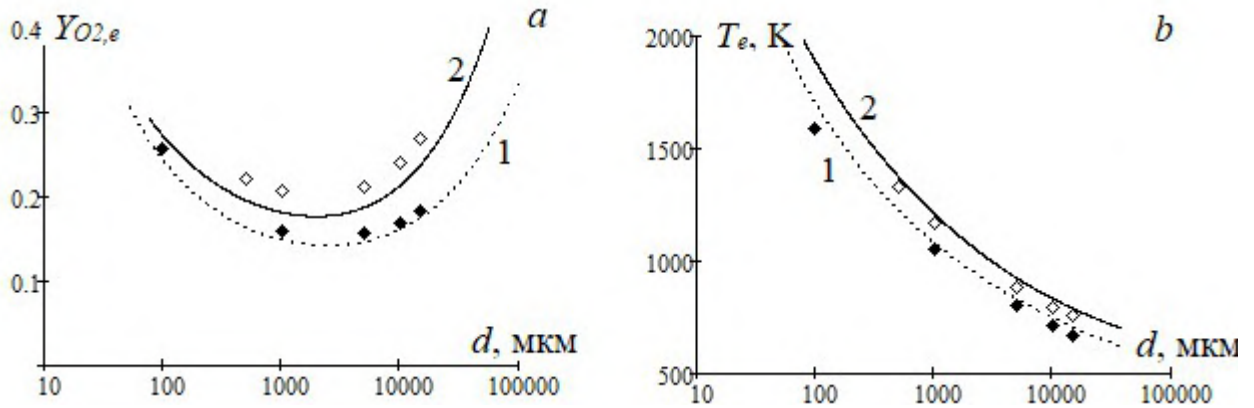
**Критичні умови погасання.** Критичні умови займання (точки **i**) та погасання (точки **e**) можна аналітично визначити [7, 15], застосовуючи умову екстремуму  $\partial Y_{O_2} / \partial T = 0$  до стаціонарної залежності (4). Однак врахування реагування всередині пор ускладнює аналітичні розрахунки. Тому застосуємо деякі спрощення окремо для умов займання та окремо для умов погасання, окрім припущення незмінності теплофізичних властивостей при диференціюванні.

В точках погасання (точки **e**) температури більші за температуру нагрітої газової суміші відбувається зміщення кінетики хімічної реакції у внутрішню дифузійну **область**, в якій виконуються умови  $Se_v \gg 1$ . Константа внутрішнього реагування в цьому випадку не залежить від діаметру частинки:  $k_v \approx \sqrt{(k_1 + k_2) D_v F_v}$ , а тільки від температури.

Температурною залежністю множника  $A_v = 1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}$  знехтуємо: при харак-

терних температурах погасання вона є слабкою температурною залежністю.

Спершу визначимо температурні похідні:



**Рис 3.** Залежність критичної концентрації кисню та температури погасання від діаметру частинки деревного вугілля в повітрі кімнатної температури ( $T_g = T_w = 293\text{K}$ ): 1 – Д, 2 - Г. ♦, ◇ – значення зі стаціонарної залежності (5).

$$(k_1 + k_2)'_T = \frac{1}{RT^2}(k_1 E_1 + k_2 E_2) = \frac{E_{eff1}}{RT^2}(k_1 + k_2),$$

$$(Q_{f1}k_1 + Q_{f2}k_2)'_T = \frac{1}{RT^2}(Q_{f1}k_1 E_1 + Q_{f2}k_2 E_2) = \frac{E_{eff2}}{RT^2}(Q_{f1}k_1 + Q_{f2}k_2),$$

$$E_{eff1} = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}, E_{eff2} = \frac{Q_{f1}k_1 E_1 + Q_{f2}k_2 E_2}{Q_{f1}k_1 + Q_{f2}k_2}, E_{eff2} < E_{eff1}.$$

Після застосування умови екстремуму  $\partial Y_{O_2} / \partial T|_e = 0$  методом описаним в [7, 14, 15] отримуємо розв'язок у вигляді:

$$\bar{\beta}|_e = \frac{B + \sqrt{B^2 + (A_g - 1)(A'_w - (1 - \bar{E})A_w)} / A_v}{A_g - 1}, \quad 2B = \left( 1 + \frac{A'_w}{A_v} - \frac{A_w}{A_v} - (1 - \bar{E})A_g \right).$$

Тут використані безрозмірні величини:

$$\bar{\beta} = \frac{\beta}{k_1 + k_2}, \quad A'_w = \frac{4\varepsilon\sigma T^3}{(k_1 + k_2)\rho_g c_g Le^{-1+m}}, \quad A_g = \frac{(T - T_g)}{RT^2 / E_{2eff}}, \quad \bar{E} = \frac{E_{1eff}}{E_{2eff}} > 1,$$

$$A_w = \frac{\varepsilon\sigma(T^4 - T_w^4)}{(k_1 + k_2)\rho_g c_g Le^{-1+m} RT^2 / E_{2eff}}.$$

В параметричному виді вираз для діаметрів частинки і концентрації кисню, які відповідають погасанню, представимо у вигляді системи (параметр– температура частинки  $T$ ):

$$\begin{cases} Y_{O_2}|_e = \frac{c_g RT^2}{E_{eff2} Q_{eff} Le^{1-m} A_v} \left( \frac{1}{\bar{\beta}|_e} + 1 \right) (A_g \bar{\beta}|_e + A_w), \\ d|_e = \frac{D_g Sh}{k_1 + k_2} \cdot \frac{A_g - 1}{A_v} \cdot \frac{1}{\left( B + \sqrt{B^2 + (A_g - 1)(A'_w - (1 - \bar{E})A_w)} / A_v \right)}, \end{cases} \quad (5)$$

На рис. 3а представлена залежність критичного значення концентрації кисню погасання від розміру частинки коксу. При параметрах системи, що лежать вище кривої спостерігається гістерезисний режим: частинка може перейти на високотемпературний режим окислення шляхом збільшення її початкової температури вище за температуру запалювання. При параметрах системи, що лежать нижче вказаної критичної кривої високотемпературний режим не досягається.

На даній залежності спостерігається мінімум. Він обумовлений зменшенням масопереносу кисню до одиниці поверхні частинки ( $i$ , отже, хімічного тепловиділення) з одночасним збільшенням тепловіддачі випромінюванням з ростом її діаметра. Адже реакції на поверхні частинки при температурах погасання лімітуються не тільки кінетикою, а ще масопереносом. При великих діаметрах частинки разом зі збільшенням відносної ролі теплообміну випромінюванням в загальних тепловтратах також зменшується і швидкість масопереносу кисню до одиниці поверхні частинки  $i$ , отже, хімічне тепловиділення. Таким чином, для вимушеного переходу на високотемпературний режим окислення необхідно окрім підвищення початкової температури потрібно підвищити концентрацію кисню.

Покращення якості вугілля призводить до підвищення критичних концентрацій погасання для всього діапазону розміру частинок вугілля. Як видно, в повітрі займання можливе для частинок деревного вугілля діаметром від 0.2 до 30 мм, а для коксу газового вугілля 0.3 – 9 мм.

**Висновки.** У роботі досліджено умови займання та погасання поруватих вуглецевих частинок різного ізоморфізму в газових сумішах, що містять кисень, за температур, близьких до кімнатних. Показано, що зі зміною ізоморфізму вугілля – від малопоруватого антрациту до високопоруватого деревного вугілля – суттєво змінюється характер теплового балансу та кінетики окислення частинок.

Встановлено існування гістерезисної області параметрів системи, в якій можливий перехід частинок у режим високотемпературного горіння за рахунок короткочасного підвищення їх початкової температури вище критичного значення. При цьому зі зростанням поруватості та зменшенням ефективної енергії активації розширюється як область концентрацій кисню, так і діапазон діаметрів частинок, для яких такий перехід є можливим.

Отримано стаціонарні аналітичні залежності, що пов'язують концентрацію кисню, розмір частинки та її температуру, і які дозволяють визначати критичні умови займання та погасання. Показано, що принципово важливим є врахування внутрішнього реагування в порах, яке відбувається в внутрішньо-дифузійній області та істотно знижує температури займання порівняно з моделями, що враховують лише поверхневі реакції.

Продемонстровано, що врахування лише зменшення енергії активації при переході до більш поруватих структур є недостатнім. Для адекватного опису процесів займання необхідно одночасно враховувати зміну густини, питомої поверхні пор і масопереносу кисню всередині частинки. Саме сукупність цих факторів визначає зсув критичних температур і концентрацій кисню.

Показано, що в повітрі кімнатної температури займання можливе для широкого класу поруватих вуглецевих частинок, зокрема деревного вугілля та коксу газового вугілля, у певному діапазоні розмірів, тоді як для антрациту такі режими реалізуються лише за значно жорсткіших умов. Отримані результати узгоджуються з наявними експериментальними даними та пояснюють спостережувані відмінності в поведінці частинок різного походження.

Отримані залежності можуть бути використані для оцінювання умов займання і стабільності горіння твердопаливних частинок у процесах спільного спалювання вугілля та біомаси, а також для аналізу пожежо- та вибухонебезпечності систем з поруватими вуглецевими матеріалами.

### Література:

1. Дунаєвська Н.І., Бондзик Д.Л., Нехамін М.М., Мірошніченко Є.С., Безценний І.В., Євтухов В.Я., Щудло Т.С. Технологія спільного спалювання антрациту та твердого біопалива в пиловугільних котлах ТЕС і ТЕЦ // *NaukaInnov.* 2020. Т. 16, № 5. С. 86-96. <https://doi.org/10.15407/scin16.05.086>
2. Syrodoy S.V., Kostoreva J.A., Kostoreva A.A., Asadullina L.I. Ignition of wood and coal particle mixtures in conditions of steam and water boiler furnaces // *Journal of the Energy Institute.* Volume 93, Issue 2, April 2020, Pages 443-449. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.07.007>
3. Tang, Y., and H. Wang Experimental investigation on microstructure evolution and spontaneous combustion properties of secondary oxidation of lignite// *Process. Saf. Environ.* 2019. Vol. 124:143–50. doi:10.1016/j.psep.2019.01.031.
4. Wei Lu, Baolong Guo, Guansheng Qi & Wenyu Yang Thermal Decomposition Model and Its Reaction Kinetic Parameters for Coal Smoldering with the Use of TG Tests in Oxygen-depleted Air // *Combustion Science and Technology.* 2019. 193(7):1-19. DOI: 10.1080/00102202.2019.1684910
5. Song, Z., H. Fan, J. Jiang, and C. Li. Insight into effects of pore diffusion on smoldering kinetics of coal using a 4-step chemical reaction model. // *J. Loss. Prevent. Proc.* 2017. 48:312–19. doi:10.1016/j.jlp.2017.04.020.
6. Comparison of the explosion characteristics and flame speeds of pulverized coals and biomass in the ISO standard 1 m<sup>3</sup> dust explosion equipment/ C. H. Medina, B. MacCoitir, H. Sattar, D. J.F. Slatter, H. N. Phylaktou, G. E. Andrews, B. M. Gibbs // *Fuel.* Volume 151, 1 July 2015, Pages 91-101 <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.009>
7. Калинчак В.В. Черненко А.С. Теплофизика горения пылеугольного топлива (монография). – Одеса. ОНУ им. И. И. Мечникова. – 2017. – 225 с. <https://dspace.onu.edu.ua/handle/123456789/24761>
8. Glushkov D. O., Sharypov O. V. Ignition of a coal particle at the low temperature of gas flow // *The European Physical Journal Conferences.* 2015. Vol. 82:01045. DOI: 10.1051/epjconf/20158201045.
9. Головина Е.С. Высокотемпературное горение и газификация углерода. М.: Энергоиздат. – 1983. – 173 с.
10. Учебное пособие для вузов. – Под ред. В. В. Померанцева. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 312 с
11. Kalinchak, V.V., Chernenko, A.S. Effect of Gas Mixture Pressure on the Ignition, Combustion, and Spontaneous Extinction of Chars of Coals of Different Polymorphisms //

- Combustion, Explosion and Shock Waves, 2021, 57(2), P. 215–221  
<https://doi.org/10.1134/S0010508221020106>
12. Черненко А. С., Корчагина М. Н., Калинин В. В. Зажигание и горение частиц древесного угля в азотно-кислородных смесях комнатной температуры. Часть II. Аналитическое обоснование // Физика аеродисперсных систем. – 2018. – № 55. – С. 45-53. DOI: <https://doi.org/10.18524/0367-1631.2018.55.141390>
  13. Kalinchak, V. V.; Chernenko, A. S.; Sofronkov A.N., Fedorenko A.V. Ignition and Self-Supporting Burning of Gas-Air Mixtures with Hydrogen Admixtures on Platinum Wire // Physics and chemistry of solid state. – 2017. – Т.18, Vol.4. – P. 449-454. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.18.4.454>
  14. Kalugin V.V., Kalinchak V.V and Chernenko A.S. High-temperature ammonia oxidation over platinum catalyst under conditions of the parallel formation of nitrogen-containing products // Kinetics and Catalysis. – 2015. – Vol. 56, №.3. – pp. 335–342. DOI: 10.1134/S0023158415030106
  15. Калинин В.В. Черненко О.С. Теплофізика безполум'яного горіння газів (монографія). – Одеса. ОНУ ім. І. І. Мечникова. – 2020. – 198 с. <https://dspace.onu.edu.ua/handle/123456789/28625>

***Kalinchak V. V., Chernenko A. S., Dunayevska N. I., Bondzyk D. L.***  
**Analytical study of the oxygen concentrations for ignition and extinction of dry residues (coke) of coal particles with different isomorphism**

SUMMARY

*The depletion of anthracite reserves and the increasing use of low-reactivity coals and biomass in thermal power generation necessitate a detailed analysis of the ignition conditions of porous carbon particles. These conditions are determined primarily by the oxygen concentration as a function of temperature and particle diameter, and secondarily by the temperature and pressure of the oxidizing medium. This work investigates the influence of coal type, particle diameter, and oxidizer temperature on the oxygen concentrations required for ignition and extinction of porous coal and biomass particles of different isomorphism in oxygen-containing gas mixtures at room temperature. The main attention is focused on particles consisting of a carbon residue remaining after the release of volatile substances.*

*A physico-mathematical model of the thermal behavior of a porous carbon particle is developed, taking into account heat release due to heterogeneous oxidation reactions, heat exchange with the surrounding gas and reactor walls, as well as internal diffusion of oxygen and chemical reaction within the pores. The model incorporates the effect of coal isomorphism through variation of activation energy, porosity, specific pore surface area, and particle density. Analytical expressions are obtained for the steady-state particle temperatures and for the critical ignition and extinction conditions.*

*It is shown that a hysteresis region of parameters exists, within which the ignition of porous particles becomes possible by briefly increasing their initial temperature above a critical value. The transition from anthracite to more porous charcoal leads to a decrease in ignition temperature, a reduction in the minimum oxygen concentration required, and an expansion of the range of particle sizes capable of igniting in cold gas mixtures. It is demonstrated that considering reactions within the pores is essential for an accurate description of ignition and combustion processes in porous carbon materials.*

**Keywords:** coal, oxygen, particle, ignition, extinction, hysteresis, pore-scale reaction.

УДК 536.46

Орловська С. Г.

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, Одеса, Україна

E-mail: [svetor25@gmail.com](mailto:svetor25@gmail.com)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1203-6978>

## Вивчення кінетики випаровування та горіння крапель парафінового палива

*В роботі досліджуються процеси випаровування і горіння крапель вищих алканів октадекана і докозана в повітрі. Актуальність цих досліджень обумовлена необхідністю пошуку ефективних палив для гібридних двигунів. Парафін є легкоплавким матеріалом, який може використовуватись в якості екологічно чистого і високоенергетичного палива. Метою даної роботи є дослідження кінетики випаровування та горіння крапель октадекану і докозану, встановлення механізмів цих процесів, визначення сталих випаровування та горіння, а також коефіцієнта дифузії пари вказаних алканів в повітрі. Дослідження проводилися за допомогою розробленого раніше методу визначення швидкостей випаровування та горіння крапель з реєстрацією процесів в реальному часі і комп'ютерною обробкою цифрових зображень. Для досліджень використовувались краплі діаметром від 1,3 мм до 2,05 мм. Випаровування чистих алканів вивчалось в температурному інтервалі 360–510 К. Горіння крапель ініціювалося від потужного іскрового розряду, займання відбувалось миттєво.*

*Отримано наступні результати. Для всіх досліджуваних крапель алканів підтвердився дифузійний механізм горіння, були визначені сталі швидкості горіння і висота полум'я в процесі горіння. Отримано, що, в залежності від початкового діаметру краплі, стала горіння докозану на 15–40% менша, ніж октадекану. Проаналізовано вплив природної конвекції на характеристики горіння.*

*Дослідження процесу випаровування крапель октадекану і докозану в повітряному середовищі при різних температурах також підтвердили лінійний характер зміни квадрата діаметру крапель з часом ( $d^2$ -закон). Отримано, що в температурному інтервалі  $T = 470 \div 510$  К швидкість випаровування октадекана в 5 разів більша, ніж докозану. По експериментально знайденим сталим швидкостям випаровування проведена оцінка коефіцієнту дифузії пари досліджуваних парафінів в повітрі. Отримано, що при однаковій температурі значення коефіцієнту дифузії пари октадекану на порядок вищий, ніж докозану.*

**Ключові слова:** парафіни, алкани, октадекан, докозан, краплі, випаровування, стала випаровування, коефіцієнт дифузії, горіння, стала горіння.

**Вступ.** Актуальність вивчення процесів випаровування і горіння окремих крапель рідкого палива, пов'язана з пошуком ефективних методів використання палив в енергоустановках та двигунах різних типів. Різноманітність рідких палив та умов їх використання забезпечують постійний попит на експериментальні дані, що характеризують процес займання та горіння палив, а саме температур займання і горіння, періоду індукції (затримка займання), швидкостей випаровування і горіння та інших характеристик. Аналіз літературних джерел показав, що саме вивченню цих характеристик при горінні крапель рідкого палива надається перевага [1-6]. Константа швидкості горіння (випаровування) є основною характеристикою, яка визначає ефективність перетворення палива і суттєво залежить

від типу палива, інтенсивності утворення сажі, умов згорання (температури, тиску) [1,4,5]. Затримка займання і тривалість горіння є функцією розміру крапель і також залежать від температурних та концентраційних умов [3]. В роботах [2,6] встановлено, що процес горіння крапель чистого палива характеризується певною стадійністю процесів тепломасообміну, що дозволяє краще моделювати та оптимізувати горіння, враховувати часові аспекти процесу. Запровадження новітніх цифрових технологій збору та обробки даних в режимі реального часу дозволяє отримати значно більше інформації та забезпечує якісно новий рівень діагностики процесів горіння палива [4,7].

З розробкою нових видів гібридних палив для ракетних двигунів зростає зацікавленість в дослідженнях процесів горіння крапель парафінів [5,7-11]. Відомо, що парафін являється висококалорійним екологічно чистим паливом (продукти згорання - вуглекислий газ та пари води). Як показали дослідження [9,10], гібридні двигуни на основі парафінів забезпечують достатньо високий питомий імпульс, що обумовлено високою лінійною швидкістю горіння паливного заряду. Проведені експерименти довели, що пальне на основі парафіну може забезпечити високі поверхневі витрати палива (його випаровування та винесення в зону горіння) в порівнянні з іншими гібридними паливами [8]. Автори роботи [11] вказують на суттєвий вплив початкового діаметру крапель алканів на механізм і стабільність горіння палива.

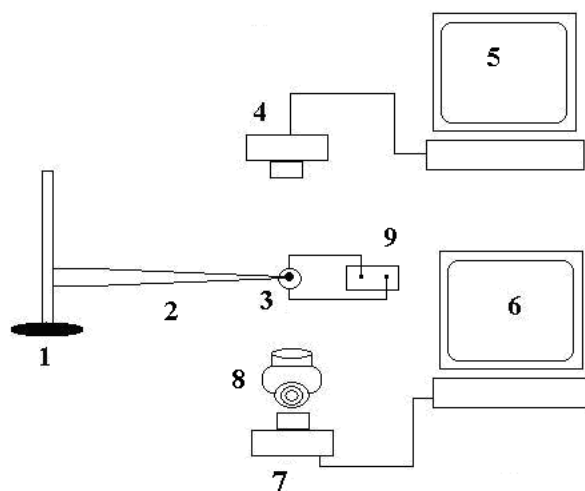
Таким чином, для розробки ефективних паливних композицій на основі парафінів для гібридних двигунів необхідні надійні дані по характеристикам випаровування, спалахування і горіння окремих алканів, їх сумішей та умов використання в енергетичних устроях.

**1. Постановка задачі та методика експерименту.** Метою даної роботи є дослідження кінетики випаровування та горіння крапель чистих алканів, визначення констант швидкостей випаровування та горіння, а також коефіцієнта дифузії пари досліджуваного палива в повітрі.

Горіння крапель парафінів (алканів) в нагрітому до високої температури газовому середовищі протікає стадійно [6]. На початковій стадії ці палива знаходяться в твердому стані, а займаються і горять рідкому стані. Проміжна стадія – це плавлення частинки парафіну, коли існує двофазна система. По мірі зростання температури розплавленої краплі збільшується швидкість випаровування рідини і нагрівання пари. Цей процес закінчується займанням краплі. Інтенсивне випаровування рідини спостерігається в процесі горіння краплі, що визначає сталу швидкості горіння.

В даній роботі проводяться дослідження кінетики випаровування та горіння крапель вищих алканів: октадекана і докозана. Хімічна формула октадекана  $C_{18}H_{38}$ , молекулярна маса  $M=254,5$  г/моль, густина твердої фази  $\rho=776$  кг/м<sup>3</sup>, температура плавлення  $T_{mel}=301,3$ К, температура кипіння  $T_{boil}=590,5$ К. Хімічна формула докозана  $C_{22}H_{46}$ , молекулярна маса  $M=310,6$  г/моль, густина твердої фази  $\rho=790$  кг/м<sup>3</sup>, температура плавлення  $T_{mel}=317,4$ К, температура кипіння  $T_{boil}=641,6$ К.

Для вивчення кінетики горіння та випаровування крапель насичених вуглеводів в повітрі був створений експериментальний стенд, схема якого представлена на рис.1. Дослідження були направлені на визначення швидкості випаровування і горіння по результатам реєстрації в режимі реального часу за допомогою цифрової камери діаметра краплі. Окрім того в режимі реального часу за допомогою іншої цифрової камери фіксувалось також полум'я цієї краплі з моменту займання і до моменту його зникнення. Обробка результатів експерименту включала знаходження часової залежності квадрату діаметру краплі (перевірка виконання горіння).



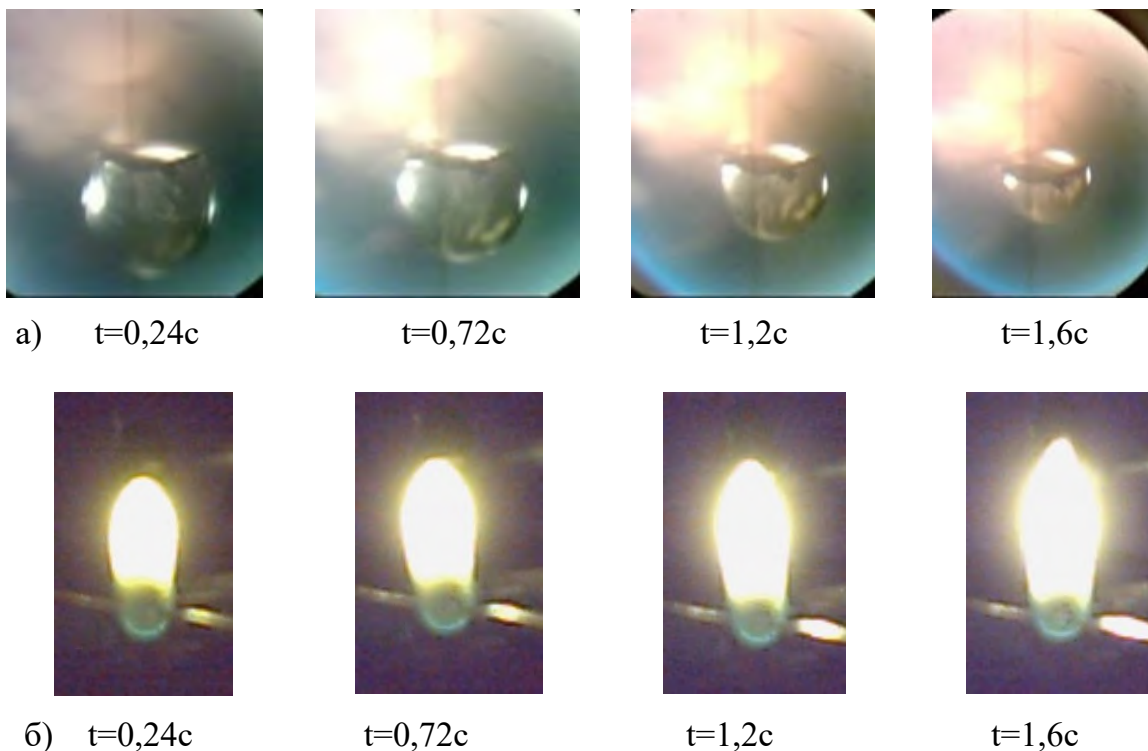
**Рис. 1.** Блок - схема експериментального стенду: 1 – штатив; 2 – підвісі; 3 – крапля парафіну; 4, 7 – цифрові камери; 5, 6 - персональні комп'ютери; 8 – мікроскоп; 9- котушка Румкорфа.

Дослід виконувався наступним чином. Крапля парафіну (3) розміщувалась на підвісі (2). Підпалювання краплі здійснювалось за допомогою іскрового розряду, що генерується індукційною котушкою Румкорфа (9). Полум'я палаючої краплі фіксувалось за допомогою Web – камери (4). Зміна діаметру краплі фіксувалось за допомогою Web - камери (7), яка була встановлена на мікроскоп (8) для збільшення зображення. Зображення від двох Web – камер надходили на персональні комп'ютери (5, 6). Отримані відео файли палаючої краплі та її полум'я, розкодовувались та оброблялися на комп'ютері, що дало змогу отримати для крапель різних початкових діаметрів часові залежність квадрату діаметру краплі та висоти полум'я в режимі реального часу. Обробку послідовних цифрових зображень крапель здійснювали із використанням пакету MatLab [6].

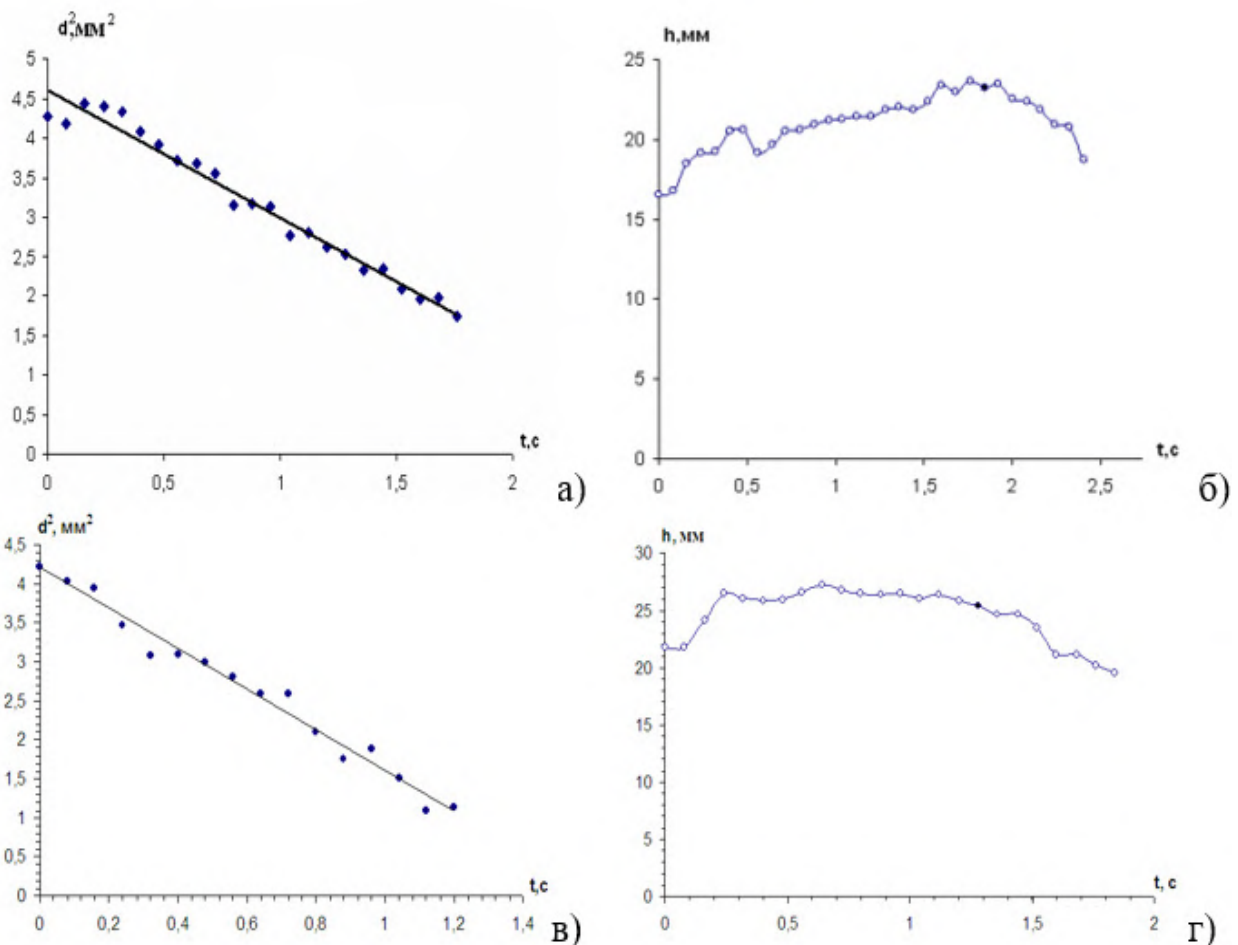
**2. Горіння крапель октадекана і докозана.** На рис. 2 представлено результати візуалізації процесу горіння однієї з крапель докозана в повітрі при температурі  $T_g = 293$  К: послідовні зображення палаючої краплі (рис. 2а) та її полум'я (рис. 2б) в одні і ті ж моменти часу.

Крапля знаходилась на петлевому підвісі (рис.2а). Займання краплі відбувалося миттєво. Знизу під краплею видно блакитну поверхню, що є нижньою межею полум'я краплі з оточуючим повітрям. Полум'я має конусоїдальну форму (рис.2б), що характерно для горіння в умовах природної конвекції. Візуально видно збільшення висоти полум'я в процесі згорання краплі.

На рис.3.надаються результати обробки цифрових зображень у вигляді часових залежностей квадрату діаметра краплі та висоти полум'я в процесі горіння крапель докозана і октадекана.



**Рис. 2.** Зображення палаючої в повітрі краплі докозану (а) з початковим діаметром 05 мм та її полум'я (б).



**Рис. 3.** Часові залежності квадрату діаметра крапель і висоти полум'я для докозану (а,б) і октадекану (в, г ) з початковим діаметром  $d_b = 2,05$  мм.

На початковому етапі горіння для докозану зафіксовано збільшення діаметру краплі внаслідок її розширення (рис. 3а). Це відбувається за наступних причин. Після займання краплі внаслідок іскрового розряду температура поверхні краплі швидко підвищується, а температура всередині ще залишається нижчою. Відбувається нерівномірне термічне розширення рідини, що призводить до збільшення об'єму краплі. Окрім того відбувається накопичення пари під поверхнею (діють сили поверхневого натягу рідини), що призводить до збільшення внутрішнього тиску, і як наслідок, збільшенню діаметра краплі. Таким чином, на поверхні краплі спостерігається наступний баланс сил. Діють сили поверхневого натягу, які намагаються зменшити поверхню краплі. Але при нагріванні відбувається термічне розширення рідини та підвищення тиску пари в при поверхневому прошарку краплі, що збільшує її діаметр. Цей етап розширення краплі на початку горіння короткочасний і надалі горіння краплі переходить в квазістаціонарний режим, де її діаметр зменшується за законом:  $d^2 = d_b^2 - K_{bur}t$  ( $d^2$  – закон), тобто квадрат діаметра краплі лінійно зменшується з часом.

Для крапель октадекану перехідний період розширення краплі перед стабільним горінням протікає, зазвичай, за короткий проміжок часу в порівнянні з докозаном і спостерігався не в кожному досліді (рис.3в) внаслідок миттєвого підпалу краплі. Це закономірно, так як молекулярна маса рідини впливає на її фізичні властивості. Зі зростанням молекулярної маси рідини збільшуються температура кипіння, в'язкість рідини та зменшуються теплопровідність і тиск насиченої пари. Зростання динамічної в'язкості сповільнює рух рідини і пари, зменшення коефіцієнта теплопровідності подовжує етап вирівнювання температури, а при зменшенні тиску насиченої пари потрібно більше часу для накопичення достатнього тиску для збільшення об'єму краплі. Тому, зважаючи на більшу молекулярну масу докозана в порівнянні з октадеканом, для нього перехідний етап до режиму стабільного горіння довший.

Процес квазістаціонарного горіння крапель октадекана і докозана протікає в дифузійному режимі, згідно  $d^2$  – закону (рис.3а,в). За тангенсом кута нахилу залежності  $d^2 = f(t)$  було визначено сталу швидкість горіння  $K_{bur}$  для вказаних видів палива (табл.1). Отримано, що стала горіння крапель октадекану, більша ніж докозана. Із таблиці також випливає, що зі збільшенням початкового діаметру стала горіння зростає. Відхилення від ідеальної залежності  $d^2 = d_b^2 - K_{bur}t$  при більших краплях пояснюється не зміною кінетики випаровування, а підсиленням ролі природної конвекції. При більших діаметрах число Грасгофа, яке пропорційне  $d^3$ , істотно зростає. Підсилення природної конвекції підвищує швидкість відведення парів палива й забезпечує більші значення сталої горіння. Для важчих вуглеводнів (докозан) вплив природної конвекції проявляється сильніше, ніж для коротших молекул (октадекан), через більшу в'язкість рідкої фази та вищу температуру кипіння, що забезпечує тривалішу дію термоконвекційних потоків у навколишньому середовищі.

Аналіз часових залежностей висоти полум'я досліджуваних алканів вказує на те, що полум'я октадекану в процесі горіння більш стабільне (рис.3г) і його висота змінюється плавно по мірі вигорання краплі. Для докозана максимальна

**Таблиця 1.** Характеристики горіння крапель октадекана ( $C_{18}H_{38}$ ) і докозана ( $C_{22}H_{46}$ ) в повітрі

$d_b$ , мм	$K_{bur}$ , мм <sup>2</sup> /с		$h_{max}$ , мм		$h_{max}/d_b$	
	$C_{18}H_{38}$	$C_{22}H_{46}$	$C_{18}H_{38}$	$C_{22}H_{46}$	$C_{18}H_{38}$	$C_{22}H_{46}$
1.87	1.43	1.22	22.81	21.45	13.25	11.47
2.05	2.59	1.61	27.18	23.63	12.20	11.58

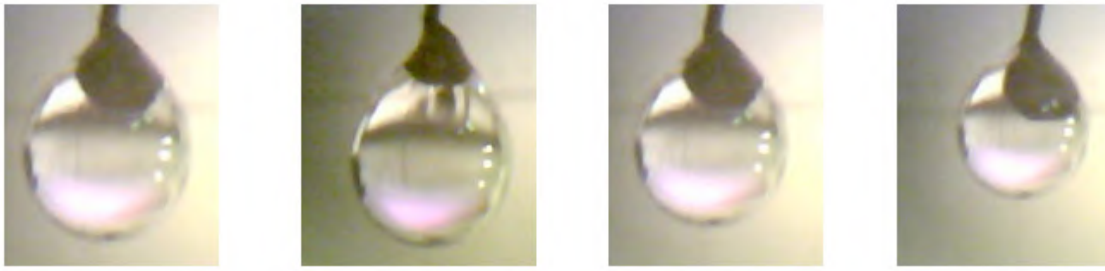
висота полум'я досягається наприкінці процесу горіння. Висота полум'я в роботі визначалася відносно межі „ полум'я – газ ” під краплею. Максимальні значення висоти полум'я надаються в табл.1, з якої випливає, що збільшення початкового діаметру призводить до зростання висоти полум'я, що охоплює краплю.

В табл.1. проаналізовано відношення максимальної висоти полум'я до початкового діаметру краплі. Для докозану отримано, що максимальна висота полум'я приблизно в 11,5 разів більша від початкового діаметру краплі докозану. Для октадекану цей параметр дещо вищий і показує значну залежність від початкового діаметра. Параметр  $h/d_b$  дає змогу оцінювати ефективність згоряння, аналізувати взаємодію полум'я з навколишнім середовищем [11] і залежить від початкового діаметру краплі, властивостей палива, умов тепломасообміну при згорянні. У нашому випадку згоряння відбувалося в повітрі за умов природньої конвекції та нормального тиску. Завдяки природній конвекції полум'я над краплею витягнуте, тому цей параметр сягає великих значень.

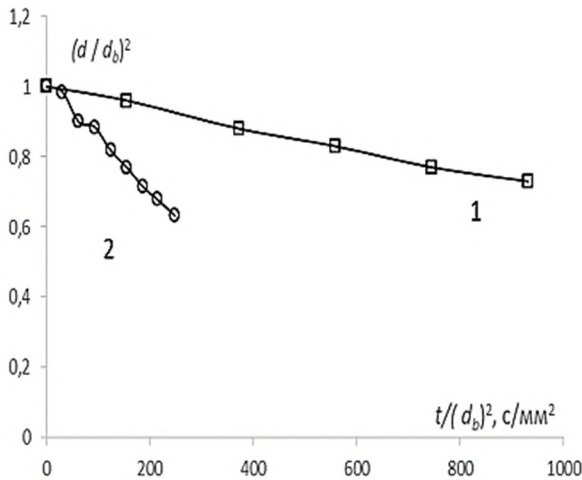
**3. Випаровування крапель парафінового палива.** Процес горіння крапель парафінів відзначається певною стадійністю [6], коли на початку процесу речовини перебувають в твердому стані, а займаються і горять в рідкому. Проміжним етапом є стадія плавлення, де речовина перебуває в двофазному стані. Якщо частинка парафіну перебуває під дією потужного теплового джерела, як у вище описаному випадку, стадії нагрівання і плавлення протікають миттєво і ми спостерігаємо тільки стадію займання і горіння. На цій стадії ключовим процесом є випаровування краплі, особливо на етапі квазістаціонарного горіння. В роботі проводились дослідження випаровування крапель докозану при температурах вище температури плавлення парафіну. Для цього частинка парафіну на підвісі вносились в нагріту до заданої температури піч і надалі відбувалася цифрова реєстрація її поведінки за допомогою Web-камери. Всі дані передавались на комп'ютер. В подальшому виконувалась обробка цифрових зображень, які дали змогу отримати залежність зміни квадрату діаметра краплі з часом.

На рис. 4 показані зображення краплі октадекану діаметром  $d_b = 1,39$ мм в процесі випаровування в різні моменти часу, а на рис.5 часові залежності відношення квадрату плинного діаметру до початкового для краплі октодекану і докозану при температурі повітря  $T=508$ К.

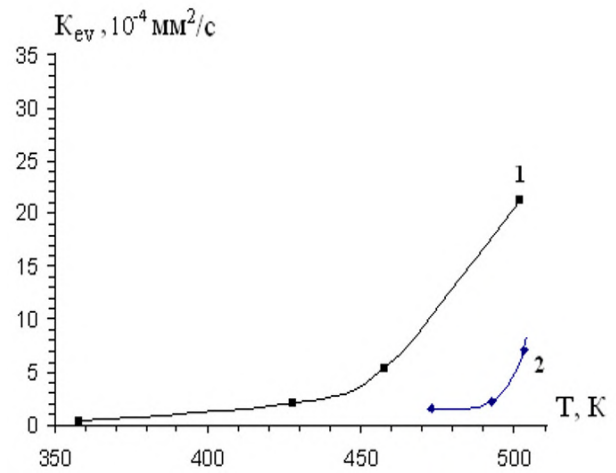
Із рис. 5 видно, що зміна квадрату діаметра крапель вказаних алканів з часом в процесі випаровування носить лінійний характер, тобто підпорядковується  $d^2$  – закону. Стала швидкості випаровування визначалась як тангенс кута нахилу залежності  $d^2 = f(t)$ . Для докозану температурний інтервал, в якому вивчався



**Рис. 4.** Зображення краплі октадекану  $d_b = 1.39$  мм в процесі випаровування в різні моменти часу при температурі повітря  $T = 508$  К.



**Рис. 5.** Залежність величини  $(d/d_b)^2$  для докозану (1) і октадекану (2) від часу  $t/(d_b)^2$  при температурі повітря  $T=508$  К при випаровуванні



**Рис.6.** Порівняння сталих випаровування октадекану (1) та докозану (2) в залежності від температури нагрітого повітря

процес випаровування зміщувався в сторону більших температур, оскільки при нижчих значеннях температури швидкість випаровування була занадто малою. Із порівняння залежностей константи швидкості випаровування октадекана і докозану (рис.6) випливає, що в інтервалі температур  $T=470 \div 510$  К стала швидкості випаровування октадекану приблизно в 5 разів більша, ніж докозану.

Знаючи сталу випаровування, можна визначити коефіцієнт дифузії пари ( $D$ ) вуглеводню в повітрі при заданій температурі :

$$K_{ev} = \frac{4D}{\rho_l} C_{vs} \cdot Nu, \quad (1)$$

де  $\rho_l$  – густина рідини,  $\text{кг/м}^3$ ,  $C_{vs}$  – концентрація насиченої пари рідини біля поверхні краплі, визначається тиском насиченої пари і залежить від температури;  $Nu$  – дифузійне число Нуссельта. З урахуванням природної конвекції можна записати:

$$Nu = 2 + 0.54 Re^{1/2}, \quad Re = \sqrt{0.5 \cdot Gr}, \quad Gr = \frac{gd^3(T - T_g)}{273 \cdot \nu_g^2}, \quad (2)$$

де  $Re$ ,  $Gr$  – числа Рейнольдса та Грасгоффа,  $\nu_g$  – коефіцієнт кінематичної в'язкості повітря.

Використовуючи (1) і (2), можна оцінити коефіцієнт дифузії пари вуглеводневих палив, враховуючи те, що стала швидкості випаровування вимірювалась в умовах природньої конвекції. Внаслідок проведених розрахунків отримано наступні значення коефіцієнтів дифузії пари досліджуваних алканів при температурах близьких до 500 К: для октадекана  $D = 2.2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ , для докозана  $D = 1.6 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ .

**Висновки.** Внаслідок проведених експериментів підтверджено, що кінетика випаровування крапель вищих алканів октадекану і докозану в інтервалі температур 360-520 К описується  $d^2$  – законом, тобто лінійною залежністю квадрату діаметра краплі від часу. Отримані сталі випаровування для октадекана і докозана вказують на те, що в інтервалі температур  $T = 470 \div 510 \text{ К}$  швидкість випаровування октадекана приблизно в 5 разів більша, ніж докозану. При нижчих температурах випаровування докозану протікає дуже повільно. Проведено оцінки коефіцієнтів дифузії пари октадекана і докозана в повітрі при різних температурах. Отримано, що за температури 500К, коефіцієнт дифузії октадекана ( $D = 2.2 \text{ м}^2/\text{с}$ ) практично на порядок більший ніж докозана.

Проведено дослідження кінетики горіння крапель октадекана і докозана, займання яких відбувалося від іскрового розряду. Доведено, що після стабілізаційного етапу, процес горіння протікав в квазістаціонарному режимі згідно лінійного закону зміни квадрату діаметра краплі з часом. Визначені сталі горіння вказаних алканів. Отримано, що, в залежності від початкового діаметру краплі, стала швидкості горіння докозану на 15-40 % менша, ніж октадекану. Обґрунтовано вплив природньої конвекції на характеристики горіння крапель різного діаметру.

### Література:

1. *Keith Bartle E.M. Fitzpatrick J.M. Jones M.L. Kuback* The combustion of droplets of liquid fuels and biomass particles//Fuel . – 2011, Vol. 90, Iss. 3. – P. 1113-1119.
2. *Ahmad Fuad Abdul Rasid, Yang Zhang.* Combustion Phases of Evaporating Neat Fuel Droplet// Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences. – 2022. – Vol. 96, Iss.1. – P. 60-69.
3. *Shah Shahood Alam.* Burning Behavior of Liquid Fuel Droplets//International Journal of Engineering Research and Applications. –2015. – Vol.5, Iss. 6. – P. 43-54.
4. *Zheng L., Wei C., Zhang Y., Khandelwal B.* Experimental investigation on droplet evaporation characteristics during combustion of future and current aviation fuels with range of properties//The Aeronautical Journal. – 2023. – 127. – P. 1952–1967.
5. *Céline Morin, Christian Chauveau, Philippe Dagaut, Iskender Gökalp, Michel Cathonnet.* Vaporization and oxidation of liquid fuel droplets at high temperature and high pressure: application to n-alkanes and vegetable oil methyl esters // Combustion Science and Technology. – 2004. – Vol. 176, Iss. 4. – P. 499-529.
6. *Орловська С.Г. , Шкороподо М.С. , Карімова Ф. Ф., Односталко А.О.* Вивчення високотемпературного тепломасообміну і кінетики фазових перетворень при горінні вищих алканів в повітрі// Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т. 16, № 2. – С. 347-350.

7. Orlovskaya S.G., Kalinchak V.V., Shkoropado M.S., Karimova F.F., Chernyak V.Ya, Vergun O.Y. Investigation of paraffin droplets burning // Ukr. J. Phys. – 2014. – Vol. 59, Iss. 4. – P. 396-400.
8. Kirsty Veale, Sarp Adali, Jean Pitot, Michael Brooks. A review of the performance and structural considerations of paraffin wax hybrid rocket fuels with additives // Acta Astronautica. – 2017. – Vol. 141. – P. 196-208.
9. Santos L.M.C., Almeida L.A.R., Fraga A.M., Veras C.A.G. Experimental investigation of a paraffin based hybrid rocket//Thermal Engineering. – 2006 . – Vol.5, Iss.1. – P.8. –12.
10. Kevin Lohner, Jonny Dyer, Eric Doran, and Zachary Dunn Fuel Regression Rate Characterization Using a Laboratory Scale Nitrous Oxide Hybrid Propulsion System //AIAA. – 2006. – 4671. – P.1-16.
11. Yu Cheng Liu, Yuhao Xu, Michael C. Hicks Comprehensive study of initial diameter effects and other observations on convection-free droplet combustion in the standard atmosphere for n-heptane, n-octane, and n-decane // Combustion and Flame. – 2016. – Vol. 171. – P.27-41.

### **Orlovska S. G.**

## **Study of the kinetics of evaporation and combustion of paraffin fuel droplets**

### SUMMARY

*The work investigates the processes of evaporation and combustion of droplets of higher alkanes octadecane and docosane in air. The relevance of these studies is due to the need to find effective fuels for hybrid engines. Paraffin is a low-melting material that can be used as an environmentally friendly and high-energy fuel. The purpose of this work is to study the kinetics of evaporation and combustion of droplets of octadecane and docosane, establish the mechanisms of these processes, determine the evaporation and combustion constants, as well as the vapor diffusion coefficient of the specified alkanes in air. The studies were carried out using a previously developed method for determining the rates of evaporation and combustion of droplets with real-time registration of processes and computer processing of digital images. Droplets with a diameter of 1.3 mm to 2.05 mm were used for the studies. The evaporation of pure alkanes was studied in the temperature range of 360–520 K. The combustion of droplets was initiated by a powerful spark discharge, and ignition occurred instantly.*

*The following results were obtained. For all the studied alkane droplets, the diffusion mechanism of combustion was confirmed, the burning rate constants and the flame height during the combustion process were determined. It was found that, depending on the initial diameter of the drop, the burning rate of docosane was 15–40% lower than that of octadecane. The influence of natural convection on the combustion characteristics was analyzed.*

*Studies of the evaporation process of octadecane and docosane droplets in the air at different temperatures also confirmed the linear nature of the change in the square of the drop diameter with time ( $d^2$ -law). It was found that in the temperature range  $T = 470 \div 510$  K, the evaporation rate of octadecane is 5 times higher than that of docosane. The experimentally found evaporation rate constants were used to estimate the vapor diffusion coefficient of the studied paraffins in air. It was found that at the same temperature the vapor diffusion coefficient of octadecane is an order of magnitude higher than that of docosane.*

**Keywords:** paraffins, alkanes, octadecane, docosane, drops, evaporation, evaporation constant, diffusion coefficient, combustion, combustion constant.

УДК: 621.791;533.9

**Агеєв М. Д.<sup>1</sup>, Німич А. В.<sup>2</sup>, Шевчук В. Г.<sup>3</sup>, Копійка Б. О.<sup>4</sup>**

<sup>1,2,3</sup> Військова академія (м. Одеса)

<sup>4</sup> Одеський національний морський університет

E-mail: [shevchukonuph@gmail.com](mailto:shevchukonuph@gmail.com)

ORCID: <sup>2</sup> <https://orcid.org/0000-0003-3314-5356>

<sup>3</sup> <https://orcid.org/0000-0003-0666-0549>

## **Синтез нанопорошків оксиду алюмінію в ламінарному дисперсному дифузійному факелі**

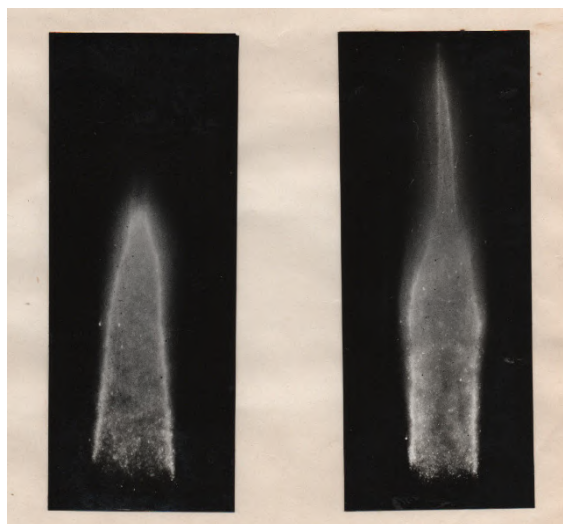
*В роботі експериментально досліджуються дисперсні характеристики порошку оксиду алюмінію, отриманого в умовах стаціонарного ламінарного, дифузійного, дисперсного факелу алюмінію, сформованого в умовах пилового пальника. Використовувався промисловий порошок алюмінію АСД-4 ( $d_{10} = 5,7$  мкм). Встановлено двомодовий характер розподілу частинок  $Al_2O_3$  за розміром. Перша мода, яка складає приблизно 3% від загальної маси – частинки оксиду та незгорівшого алюмінію з розмірами, співпадаючими з вихідним алюмінієм. Друга мода являє собою субдисперсний оксид алюмінію ( $\gamma$ -модифікацією) з найбільш вірогідним розміром 0,04 мкм, складає 97% загальної маси. Дисперсні характеристики практично не залежать від характеристик вихідних потоків газозавису алюмінію в азоті і зовнішнього потоку окиснювача.*

**Ключові слова:** порошок, ламінарний факел, оксид алюмінію, синтез, мода.

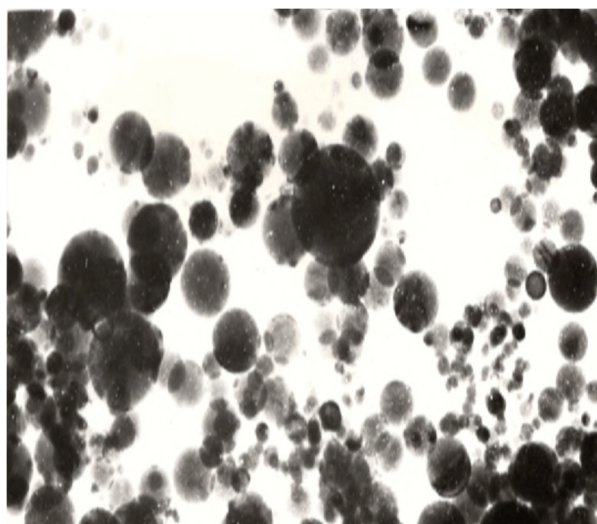
Нанотехнології – наукоємні технології, що дозволяють цілеспрямовано створювати та використовувати матеріали на нанорозмірному рівні ( $r \lesssim 100$  нм). Методи отримання наноматеріалів умовно діляться на дві основні підходи [1, 2]: зверху-вниз ("top-down"), заснований на розбитті макроматеріалів (наприклад, механічне подрібнення, детонаційне руйнування тощо), і знизу-вверх ("bottom-up", наприклад, конденсація, хімічне осадження, хімічні реакції, плазмохімічний синтез, піроліз тощо), заснований на з'єднанні атомів і молекул в наночастинки.

Мабуть важко назвати сферу людської діяльності, де б не використовувались нанотехнології: енергетика, екологія, електроніка, медицина, хімічні й біологічні технології, сільське господарство тощо. Кількість робіт у цьому напрямку прогресивно зростає, як і кількість методів, заснованих на різноманітних фізико-хімічних підходах. При цьому важливу роль відіграють екологічні та економічні аспекти використання методів отримання наноматеріалів. З нашої точки зору дуже перспективними в цьому плані є методи, засновані на процесах горіння, перше за все, саморосповсюджуючий високотемпературний синтез (СВС-синтез) і синтез в дисперсному двофазному горючому факелі. Тому **метою роботи** є дослідження високотемпературного синтезу нанопорошків.

**Постановка задачі і експеримент.** Металеві порошки і їх оксиди – один із основних продуктів сучасних нанотехнологій [2]. Ступінь їх використання приблизно така: нікель - 16.5 %, мідь - 16.5 %, залізо - 14 %, алюміній - 13 %, титан



а) б)  
**Рис. 1.** Ламінарний, дифузійний, дисперсний факел алюмінію.  
 а)  $m_{o_2} > 0.5$ ; б)  $m_{o_2} < 0.5$ .



**Рис. 2.** Фото продуктів горіння ЛДДФ алюмінію. Збільшення 3270X

- 13 %, цинк - 10 %, молібден - 5 %. В групі оксидів металів:  $SiO_2$  – 50%,  $Al_2O_3$  – 18%,  $TiO_2$  – 10%. В даній роботі експериментально вивчаються особливості організації горіння алюмінію з метою отримання нанопорошків оксиду алюмінію та властивості цього продукту.

В залежності від способу підведення реагентів в зону горіння розрізняють два принципово відмінних по своїй природі типи полум'я. Полум'я першого типу, що створюється при подачі в зону горіння завчасно перемішаної суміші реагентів, прийнято називати завчасно перемішаним. Полум'я другого типу створюється при роздільному підводі пального і окиснювача. Процес горіння в цьому випадку протікає одночасно з процесами перемішування реагентів. Оскільки зазвичай швидкість хімічної реакції набагато більше швидкості дифузії, то лімітуючим є саме процес створення суміші і такий тип полум'я називають дифузійним. Кожен з цих методів має свої переваги та недоліки. Метод завчасного перемішування дозволяє отримати високі масові швидкості горіння і можливість регулювання самої швидкості, але, зважаючи на можливість проскоку полум'я в систему підводу горючої суміші, є більш пожежовибухонебезпечним. Другий метод характеризується найбільш простим і безпечним роздільним способом підводу компонентів. По такому принципу працюють більшість технічних пальників, газотурбінних двигунів, енергосилових установок.

Вперше використання дифузійного полум'я для отримання нанопорошків оксидів металів, зокрема оксиду алюмінію, було запропоновано в роботах [3,4]

В цій роботі ламінарний двофазний дисперсний факел (ЛДДФ) алюмінію стабілізується на зрізі внутрішньої труби, по якій подавався газозавис порошок алюмінію та азоту. По зовнішній трубі подається суміш кисню та азоту. Концентрація кисню та алюмінію могла змінюватись. Факел має форму правильного конуса з злегка згладженою вершиною – рис.1.

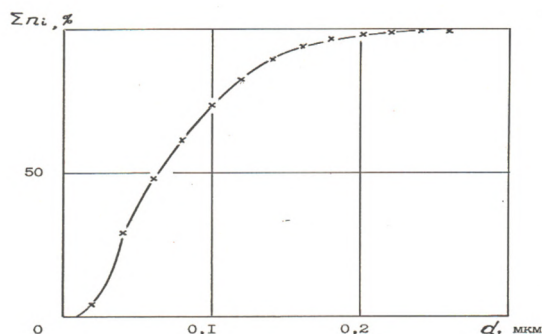
По аналогії з газовими факелами у ЛДДФ алюмінію можна виділити три взаємопов'язаних структури: зону спалахування (внутрішню), зону горіння і приграничний шар. Зона спалахування розташована на деякій відстані від зрізу пальника і залежить від значень об'ємної швидкості і концентрації реагентів. Зона горіння являє собою суцільну яскраву замкнуту зону скінченної товщини, границі якої достатньо чітко окреслені. Виміряні по фотографіям товщини зони горіння не залежать від масової концентрації алюмінію і складають  $1.5 \div 2$  мм. Це значення перевищує аналогічну величину в газах, але значно менше характерного розміру системи (радіус пальника - 2.8 см, довжина - 0.7 м). Основний вплив на товщину зони горіння виявляє розмір частинок алюмінію. В експериментах використовувався промисловий порошок алюмінію АСД-4 ( $d_v = 3.9$  мкм,  $d_{10} = 5.7$  мкм,  $d_{20} = 6.1$  мкм,  $d_{30} = 6.5$  мкм).

Пограничний шар в ЛДДФ формується із продуктів згорання і розміщується вздовж зовнішньої границі конуса зони горіння. Враховуючи малу рухливість частинок оксиду алюмінію, він практично не розширюється в потік окиснюючого газу, хоча його товщина дещо зростає з висотою факела, оскільки фронт полум'я переміщується до осі потоку. Характерною особливістю форми ЛДДФ алюмінію є те, що діаметр любого його поперечного перерізу завжди менший діаметра внутрішньої труби пальника, по якій подається газозавис. Отже, на відміну від газових сумішей, не можливе існування двофазного факелу, що розширюється в бік зовнішньої окиснюючої суміші, оскільки коефіцієнт дифузії частинок пального практично дорівнює нулю.

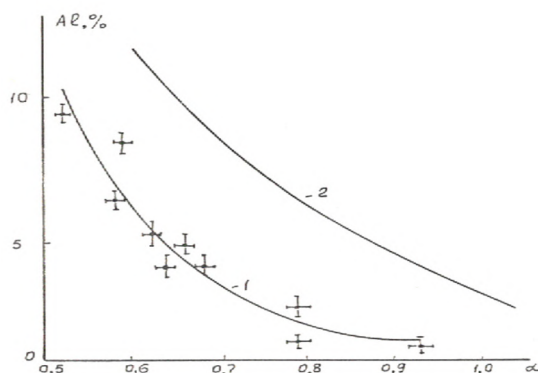
Експерименти проводились за слідуючою методикою. Встановивши необхідні витрати газу через систему подачі алюмінію (об'ємна витрата становила в усіх дослідах  $4 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/с), шляхом підбору швидкості руху і насипної густини порошку в системі подачі задавали масову витрату металу. Запалювання газозавису здійснювалося пропан-кисневим пальником, який відключали після стабілізації факелу. Масову концентрацію визначали шляхом зважування фільтрів, через які потік газозавису пропускався заданий час (5 с.). Середньоквадратична похибка вимірювання концентрації (за 10 пробами) не перевищувала 7 %.

Відбір конденсованих продуктів згорання ( $Al_2O_3$ ) здійснювався на скляну пластинку, що вводилась в потік гарячого оксиду на відстані 10 – 15 см від вершини факелу. В результаті термофорезу проходило інтенсивне осідання частинок оксиду на поверхню пластини (рис. 2). Потім оксид зчищали в герметично закриті бокси для наступного аналізу. Дисперсний аналіз продуктів згорання ЛДДФ факелу алюмінію виконувався з використанням оптичного та електронного мікроскопів.

**Результати досліджень.** Дисперсний аналіз продуктів згорання ЛДДФ алюмінію показав, що при горінні створюються сферичні частинки оксиду алюмінію, розділені за розміром на дві моди. Першу моду, яка складає приблизно 3 % від загальної маси проби, можна умовно розділити на три фракції: перша фракція,



**Рис. 3.** Інтегральний розподіл частинок  $Al_2O_3$  за розміром для другої моди. Найбільш вірогідний розмір  $d_V = 0.04$  мкм



**Рис. 4.** Вміст вільного алюмінію в конденсних продуктах згорання

що складає 88 % від загальної кількості являє собою “коржики” з найбільш вірогідним розміром  $d_V = 12.7$  мкм; друга 10 % – порожнисті сфери з  $d_V = 6.2$  мкм, що є близьким до початкового розміру частинок алюмінію; третя (2 %) – частинки не згорівшого алюмінію з  $d_V = 8.7$  мкм.

Друга мода являє собою субдисперсний оксид алюмінію і складає 97 % загальної маси проби. Інтегральний розподіл для другої моди наведений на рис. 3, найбільш вірогідний розмір –  $d_V = 0.04$  мкм

Отриманий бімодальний розподіл конденсованих продуктів згорання частинок алюмінію добре узгоджується з теоретичними розрахунками, проведеними в роботі [5]. Поява першої моди, з відносно великими порожнинними сферами зумовлено накопиченням оксиду на поверхні частинки металу в процесі її горіння, а “коржики” – при коагуляції малих частинок оксиду. Друга мода є результатом хімічної конденсації у газовій фазі, яка і визначає кількість та розміри наночастинок оксиду.

Відібрані продукти згорання аналізувались на нітрид алюмінію і вільний неокиснений алюміній. Аналіз проб відібраних в діапазоні надлишку окиснювача  $\alpha = 1 \div 0.5$  показав, що вміст в пробі нітриду алюмінію слабо корелює з величиною масової концентрації завесу і не перевищує 1.5 %. В той же час існує якісне узгодження між залежністю коефіцієнта надлишку і вмістом металічного алюмінію – рис. 4. Однак, як видно із рисунка, замірваний вміст неокисненого алюмінію

**Таблиця 1.** Розподіл частинок алюмінію за розміром для другої моди

Середньо-арифметичний діаметр, $d_{10}$ , мкм	0.09
Діаметр середньої поверхні, $d_{20}$	0.1
Діаметр середнього об'єму, $d_{30}$	0.11
Найбільш вірогідний діаметр, $d_V$	0.04
Медіанний діаметр, $d_m$	0.06
Параметр форми, $\sigma$ , мкм	0.583
Коефіцієнт кореляції, мкм	0.991

систематично, майже в два рази нижче термодинамічно рівноважного. Ця відмінність може бути пов'язана з недостатньо швидким загартуванням відібраних продуктів, що призводить до додаткового створення  $Al_2O_3$  із недооксидів, так і можливим існуванням недооксидів алюмінію ( $Al_2O$ ,  $AlO$ ) в  $\kappa$ -фазі.

Рентгенофазний аналіз продуктів згорання ЛДДФ алюмінію показав, що структура кристалів оксиду відповідає фазі  $\gamma - Al_2O_3$ . Відмітимо також, що зміна масової концентрації металу та окиснювача при  $m_{O_2} > 0.5$  практично не впливає на результати як дисперсного так і рентгенофазного аналізу. Це свідчить про стійкість метода ЛДДФ, що реалізується в пиловому пальнику, по відношенню до якості отриманого нанодисперсного оксиду алюмінію.

Оскільки майже вся маса оксиду алюмінію зосереджена в другій (нанодисперсній) фазі проведемо для неї оцінку отриманої питомої поверхні продуктів згорання. Обробка результатів дисперсного аналізу частинок другої моди показала (табл. 1), що розподіл частинок за розмірами слідує логарифмічно нормальному закону:

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma d} \exp\left\{-\frac{(\ln d - \ln d_m)^2}{\sigma^2}\right\}, \quad (1)$$

де  $\sigma$  – параметр форми функції розподілу;  $d_m$  – медіанний діаметр, мкм;  $d$  – діаметр частинки, мкм.

Легко показати, що при цьому питома поверхня  $S_{\text{пит}}$  визначається виразом

$$S_{\text{пит}} = \frac{3}{\rho_{\text{ок}} \cdot d_m} \exp\left(-\frac{5}{2}\sigma^2\right), \quad (2)$$

де  $\rho_{\text{ок}}$  – густина оксиду алюмінію,  $\text{кг}/\text{м}^3$ , а розмірність медіанного діаметру – метр.

Підставляючи чисельні значення в (2) отримаємо  $S_{\text{пит}} = 8 \cdot 10^3 \frac{\text{м}^2}{\text{кг}}$ . Це значення майже в 5 разів перевищує питому поверхню оксиду, отриману традиційними способами.

**Висновок.** З аналізу наведених результатів можна зробити висновок, що в умовах ЛДДФ алюмінію кількість незгорівшого алюмінію в продуктах згорання складає не більше  $6 \cdot 10^{-2} \%$  загальної маси (повнота згорання-99,94%), а основна частина (приблизно 97%) продуктів згорання являє собою нанодисперсний оксид алюмінію. Метод ламінарного дисперсного двофазного факелу металів є дуже перспективним для отримання нанодисперсних порошків оксидів металів як з технологічної, так і енергетичної точки зору.

#### Література:

1. Charles P. Poole, Jr. Frank J. Owens. Introduction to nanotechnology. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003.
2. Kozytsyi S.V., Kirilian S.V. Properties and behavior of nanoparticles // Фізика Аеродисперсних Систем. – 2022. – Вип. 60. С. 17-30.
3. Агеев Н.Д., Вовчук Я.І., Горошин С.В., Золотко А.Н. Спосіб отримання ультрадисперсного порошку оксидів металів., АС.274593, 1988.

4. Ageev N.D., Vovchuk Ya.I., Goroshin S.V. et al. Steady combustion of solid gas-suspensions. Laminar diffusion two-phase flame, Combustion, Explosion and Shock Waves. – 1990. – V 26. – P. 669-677.
5. Гремячкин В.М., Истратов А.Г., Лейпунський О.И. К теории горения металлической частицы. Физические процессы при горении и взрыве. – М.: Атомиздат, 1980. – С. 4-67.

***Ageev M. D., Nimych A. V., Shevchuk V. G., Kopyka B. O.***

### **Synthesis of aluminum oxide nanopowders in a laminar dispersed diffusion flame**

*This work presents an experimental investigation of the dispersed characteristics of aluminum oxide powder produced under conditions of a steady laminar diffusion dispersed aluminum flame formed using a powder burner. Industrial aluminum powder ASD-4 ( $d_{10} = 5.7 \mu\text{m}$ ) was used as the feedstock. A bimodal particle size distribution of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was established.*

*The first mode, accounting for approximately 3% of the total mass, consists of oxide particles and unburned aluminum with sizes comparable to those of the initial aluminum powder. The second mode represents subdispersed aluminum oxide in the  $\gamma$ -modification, with a most probable particle size of  $0.04 \mu\text{m}$ , and accounts for 97% of the total mass. The dispersed characteristics are found to be practically independent of the parameters of the initial aluminum–nitrogen aerosol flow and the external oxidizer flow.*

**Keywords:** powder, laminar flame, aluminum oxide, synthesis, mode.

УДК 536.4,662.61

**Калінчак В. В.<sup>1</sup>, Черненко О. С.<sup>2</sup>, Дунаєвська Н. І.<sup>3</sup>, Бондзик Д. Л.<sup>4</sup>**

<sup>1,3,4</sup>Інститут теплоенергетичних технологій НАН України

<sup>2</sup>Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

E-mail: [teplophys@onu.edu.ua](mailto:teplophys@onu.edu.ua)

ORCID: <sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0002-9123-2450> <sup>2</sup>

<https://orcid.org/0000-0002-3722-0694>

<sup>3</sup> <https://orcid.org/0000-0003-3271-8204>

<sup>4</sup> <https://orcid.org/0000-0003-3123-1971>

## **Вплив параметрів вдування на характеристики факельного горіння вугілля з високим вмістом летких**

З врахуванням вмісту золи, кінетики виходу летких та гомогенних хімічних реакцій побудована фізико-математична модель горіння вугільного пилу газового вугілля всередині горизонтального реактору постійного діаметру. Враховано зміна розміру, маси і густини частинки при виділенні летких газів і вологи; кінетика та тепловиділення в гетерогенних реакцій окислення вуглецю та гомогенних реакціях окислення чадного газу, метану та водню. Модель дозволяє проаналізувати координатні і часові характеристики горіння і самозаймання (температуру частинок і газу; діаметру, маси і густини; концентрації кисню, азоту і оксидів вуглецю; концентрації горючих летких речовин в газовій фазі факелу (метан, чадний газ, водень) від властивостей викопного вугілля. Показано, що весь процес горіння вугільного пилу можна умовно розділити на два етапи: 1) виділення летких і вологи при розігріві частинок; 2) горіння летких, займання і горіння вугільних частинок. Проаналізовано вплив частки кисню і масової витрати повітря на повноту згорання вугільного пилу і газовий склад продуктів згорання. Наведено результати чисельних розрахунків повноти згорання пилу за різних концентрацій кисню, масових витратах вугільного пилу та збагаченого киснем (35%) повітря, початкової температури газової суміші і різних витратах киснево-збагаченого повітря, за умови сталої масової витрати вугільного пилу. Доведено, що зі збільшенням концентрації кисню у дутті і витрати повітря, збагаченого киснем, повнота згорання зростає: при збільшенні кисню від 23% до 35% повнота згорання зростає з 86 до 99 мас. %.

**Ключові слова:** пиловугільний факел, частинки, леткі речовини, волога.

В металургії та теплоенергетиці залишається актуальною задачею в найближчі десятиліття розробка теплоенергетичних технологій ефективного спалювання диспергованого викопного палива і зменшення шкідливих викидів (оксиди азоту, сірки, чадного газу) хімічного та механічного недопалу [1-3], не зважаючи на вимоги скорочення використання викопного палива задля зменшення викидів парникових газів. В теперішніх реаліях, з якими зіштовхнулася в першу чергу промисловість України, доводиться перелаштовуватися від твердих палив, які використовувалися в технологічному процесі тривалий час, на інші, як не придатні до виготовлення коксу. На більшості вітчизняних енергетичних та промислових котлах, що працюють на вугіллі, основним паливом залишається вугілля марки Г (subbituminous coal) [4-5].

Так заміна високоякісного коксу чи антрациту на газове чи буре вугілля потребує зміни параметрів вдування пилу і повітря: дисперсності пилу, температури, тиску та складу кисне-паливного середовища, тощо. Одним із напрямків заміни палива є використання домішок: легкозаймистих видів палива, а також біопалив [6-8].

Експериментальні роботи з дослідження горіння окремих частинок вугілля розміром 50–200 мкм показали, що ключовими параметрами, які визначають швидкість горіння летких речовин та коксового залишку, є концентрація кисню, температура газу та розмір частинок [9]. Подібні дослідження проведено також для частинок шкаралупи волоського горіха в середовищах  $O_2/N_2$  та  $O_2/CO_2$  [10]. Із цих робіт випливає, що час затримки займання для частинок біомаси й вугілля виявляється дуже близьким, а збільшення частки кисню понад 30 об.% не пришвидшує займання через обмеження, пов'язані зі швидкістю виходу летких.

Раціональне та контрольоване спалювання викопного вугілля та відновлювального твердого палива (біомаси) з великим вмістом летких можливе лише за умови детального врахування механізмів тепловиділення та кінетики гомогенних і гетерогенних реакцій у поєднанні з процесами тепло- та масообміну частинок із кисневмісним середовищем. Важливу роль відіграють швидкість піролізу, кількість летких речовин та інтенсивність самоприскорення тепловиділення, що безпосередньо залежить від концентрації кисню [11]. Додатковими факторами є випромінювальний теплообмін і дифузійно-кінетичне співвідношення, значення яких зростають з ростом діаметра частинок.

Моделювання горіння вугільного пилу є доволі поширеною науковою задачею. Відомі вже класичні підходи Хзмаляна, Померанцева. Маловідомим в Україні є огляд горіння вугільного пилу [12], в якому також детально розроблено математичну модель поширення полум'я через суміші вугільного пилу з повітрям.

Загально відомо, що частинки вугілля окислюються і горять дуже складним чином через ряд послідовних стадій. Процес горіння включає гетерогенні (поверхневі) реакції, видалення вологи і летких речовин та подальшу реакції летких компонентів (гомогенні реакції), набухання, розтріскування та інші фізико-хімічні зміни частинок. Склад летких речовин, що виділяються, та швидкість горіння залежать від швидкості нагрівання частинок в нагрітому газі, що робить аналітичний опис процесу надзвичайно складним. В результаті піролізу і хімічних перетворень на поверхні твердих частинок палива виникає стефанівська течія утворюються додаткові газові маси, які мають напрям від частинок – посилюють тепловіддачу, зменшують потік кисню і спричиняють розширення факелу, що не враховується при моделюванні піролізу і горінні диспергованого твердого палива [13-16]. Зміну площі перерізу струменя ( $S = \pi r_{\text{flow}}^2$ ) знаходимо з закону неперервності (збереженню маси), який враховує появу додаткових газових мас:

$$u_g^2 S \frac{\partial \rho_g}{\partial x} = (W_c \pi d^2 + \dot{m}_v + \dot{m}_w) \dot{N} - \rho_g u_g^2 \frac{\partial S}{\partial x},$$

де  $W_c \pi d^2$ ,  $\dot{m}_v$ ,  $\dot{m}_w$  – відповідно, масова швидкість горіння вуглецю, швидкість виходу летких (volatile), швидкість виходу парів води (water)

**Мета даної роботи** є створення фізико-математичної моделі з урахуванням розширення газодисперсного струменю вугільного пилу і встановлення закономірностей піролізу, займання і горіння вугільного пилу з високим вмістом летких речовин і вологи (на прикладі газового вугілля) в нагрітому окиснику, збагаченому киснем. Завданнями роботи стали:

1) проведення аналізу координатних залежностей: температур і похідних температур частинок і газу, знаходження координат стадій нагріву, піролізу, займання і квазістаціонарного горіння; діаметра, густини і маси частинок, знаходження механічного недопалу; концентрацій кисню, азоту, оксидів вуглецю, водяної пари, водню і метану; координатних залежностей маси летких і радіуса газодисперсного струменю вугільного пилу;

2) проведення аналізу впливу початкової концентрації кисню на характеристики факельного горіння вугілля з високим вмістом летких і повноту згорання вугільного пилу, визначення оптимальних умов вдування

**Кінетика піролізу, виходу летких і вологи з вугільних частинок.** В табл. 1 вказано орієнтовний склад вибраних палив в сухій (індекс d) або сухій беззольній масі (індекс daf). Індекс r вказує на частку в робочій масі палива [12]. Таким чином маємо, що на коксовий залишок ( $C^r = 1 - W_w^r - A^r - S^r - V_{gv}^r$ ) для вугілля  $C^c = 48.0$  мас.%. Згідно класичним уявленням в процесі нагрівання і горіння частинки вугілля і деревини її густина зменшується: спочатку виходить фізична волога (перша стадія), потім (на другій стадії) в результаті піролізу виходять леткі горючі речовини, які окислюються і згоряють в газовій фазі за законами гомогенних реакцій. На третій стадії залишається коксо-зольний залишок (ККЗ)[14]. Під час нагрівання вугільних частинок починають виділятися леткі речовини і волога. Зазвичай наголошується, що склад цих речовин різний для вугілля різного рангу, природи і ізоморфізму. Вони переважно складаються з  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  та смол (близько 5 мас.%). Вихід газів неперервно зростає зі збільшенням температури частинок, а смол зменшується. Основними леткими газами є водень (26-60 об.%) та метан (24-54 об.%). Деяку частину займають гази  $CO$  та  $CO_2$  (6-7 і 2-3 об. %). В мас.% відносна частка метану в летких речовинах значно більша за частки інших летких газів.

Густина частинки палива визначається її складом, а саме вмістом вуглецю, золи, вологи та летких газів В процесі нагріву і піролізу руйнуються енергетичні зв'язки між вуглецевим каркасом і леткими речовинами і найбільш активні покидають частинку палива. В результаті з часом зменшується густина частинки  $\rho_p(\tau)$  палива за законом:

**Табл. 1.** Технічний та елементний склад вугілля Г (в мас. %) та летких

$W^r$	$A^d/A^r$	$S^d/S^r$	$V_{vg}^{daf}/V_{vg}^r$	$\Phi_{CO_2}$	$\Phi_{CO}$	$\Phi_{H_2}$	$\Phi_{CH_4}$
волога	зола	сірка	леткі	склад летких (об./ мас.%)			
11.6	4.9 / 4.3	3.5 / 3.1	39.3 / 33.0	2.2/ 10.0	6.8/ 20.0	55.0/ 11.5	35.0/ 58.5

$$\frac{\pi d^3}{6} \rho_p (\tau) = m_{W,0} - m_W (\tau) + m_{V,0} - m_V (\tau) + m_{C,0} - m_C (\tau) + m_A,$$

де  $m_W (\tau)$ ,  $m_V (\tau)$  – маса вологи та летких, які вже вийшли з частинки,  $m_C (\tau)$  – маса вуглецю, яка вигоріла;  $m_{W,0}, m_{V,0}, m_{C,0}, m_A$ , – максимальна (початкова) маса вологи та летких, маса вуглецю і маса золи. Максимальна маса летких горючих і вологи, вуглецю і золи в частинці палива визначається

$$m_{V,0} = V_{V,0} \frac{\pi d_0^3 \rho_{p,0}}{6}, m_{W,0} = W_0 \frac{\pi d_0^3 \rho_{p,0}}{6}, m_{C,0} = C_0 \frac{\pi d_0^3 \rho_{p,0}}{6}, m_A = A \frac{\pi d_0^3 \rho_{p,0}}{6},$$

$$V_{V,0} + W_0 + C_0 + A = 1,$$

де  $V_{V,0}$ ,  $W_0$  – відносна початкова маса летких і вологи;  $C_0$ ,  $A$  – відносні початкові маса вуглецю і золи, що визначаються за даними технічного і елементарного складу частинки палива (табл.1);  $d_0, \rho_{p,0}$  – початковий діаметр і густина частинки палива. Початкову масу вологи визначаємо через масу летких  $m_{W,0} = m_{V,0} W_0 / V_{V,0}$ .

Початковий склад летких ( $CH_4, H_2, CO, CO_2$ ) задаємо у вигляді

$$\varphi_{CO_2} + \varphi_{CO} + \varphi_{CH_4} + \varphi_{H_2} = 1.$$

Тоді максимальна(початкова) маса окремої і-тої леткої компоненти ,яка міститься в окремої частинці палива

$$m_{V,0,CO_2} = \varphi_{CO_2} m_{V,0}, m_{V,0,CO} = \varphi_{CO} m_{V,0}, m_{V,0,CH_4} = \varphi_{CH_4} m_{V,0}, m_{V,0,H_2} = \varphi_{H_2} m_{V,0}.$$

Швидкість виділення летких і вологи відбувається за активаційним механізмом, тому вона залежить від температури за законом Ареніуса та відносної частки вже виділених речовин

$$u_g \frac{dm_{V_i}}{dx} = (m_{V_i,0} - m_{V_i}) k_{v,0} \exp\left(-\frac{E_{V_i}}{RT}\right), m_{V_i}(x=0) = 0,$$

$$u_g \frac{dm_W}{dx} = (m_{W,0} - m_W) k_{W,0} \exp\left(-\frac{E_W}{RT}\right), m_W(x=0) = 0,$$

$$m_{V_i} = \varphi_i m_{V,0} = \varphi_i V_0 \frac{\pi d_0^3 \rho_{p,0}}{6}, m_{W,0} = W_0 \frac{\pi d_0^3 \rho_{p,0}}{6},$$

де  $x, W_0$  – координата(м);  $u_g$  – швидкість газової суміші(м/с);  $k_{v,0}, k_{W,0}$  – предекспонента летких і вологи (1/с);  $E_{V_i}, E_W$  енергія активації відповідно летких і вологи(Дж/моль);  $T$  – температура частинки палива (К);  $R = 8.314$ (Дж/моль К)універсальна газова стала.

Значення кінетичних констант утворення вологи і діоксиду вуглецю приймаються, як  $E_W = 21.6$  кДж/моль,  $k_{W,0} = 0.1$  с<sup>-1</sup>. Константи процесу утворення інших летких характеризуються значно більшою енергією активації  $E = 101.7$  кДж/моль,  $k_{v,0} = 10^5$  с<sup>-1</sup> [15, С. 221].

В інженерних розрахунках іноді достатньо використовувати простий однокомпонентний підхід, згідно якому кінетичні параметри для летких і вологи приймаються однаковими:

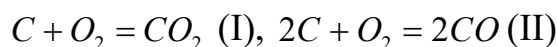
$$u_g \frac{dm_V}{dx} = (m_{V,0} - m_V) k_{V,0} \exp\left(-\frac{E_V}{RT}\right), \quad \dot{m}_V = u_g \frac{dm_V}{dx}, \quad m_V(x=0) = 0. \quad (1a)$$

Тоді швидкість виділення вологи з вугільних частинок визначається через швидкість виділення летких

$$\dot{m}_W = \dot{m}_V W_0 / V_0. \quad m_W(x=0) = 0. \quad (1b)$$

Кінетичні параметри цього процесу в умовах горіння пиловугільного факелу [14]:  $E_V = 29.3$  кДж/моль,  $k_{V,0} = 14.2 \cdot 10^2$  с<sup>-1</sup>. Питома теплоємність натурального палива також залежить від складу і температури. Її знаходимо по емпіричній залежності: для кам'яного вугілля  $c_p = 960 + 1.46(T - 273)$  [15].

**Хімічна кінетика гетерогенних реакцій і масобмін.** Основними гетерогенними реакціями на поверхні вугільних частинок є паралельні екзотермічні хімічні реакції вуглецю з киснем



та послідовна ендотермічна реакція вуглецю з діоксидом вуглецю



В газовій фазі є гомогенні реакції окислення чадного газу, водню та метану:  $2CO + O_2 = 2CO_2$  (IV),  $2H_2 + O_2 = 2H_2O$  (V),  $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$  (VI).

Швидкості гетерогенних хімічних реакцій визначаються через концентрації кисню та діоксиду вуглецю на поверхні частинки:

$$W_{1,S} = k_{01} \rho_g Y_{O_2,S} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad W_{2,S} = k_{02} \rho_g Y_{O_2,S} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right),$$

$$W_{3,S} = k_{03} \rho_g Y_{CO_2,S} \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right), \quad W_C = \frac{M_C}{M_{O_2}} (W_{1,S} + 2W_{2,S}) + \frac{M_C}{M_{CO_2}} W_{3,S},$$

де  $W_{1,S}, W_{2,S}$ , – швидкості екзотермічних реакцій (I) і (II) по кисню, кг  $O_2 / m^2 c$ ;  $W_{3,S}$  – швидкість реакції (III) по діоксиду вуглецю кг  $CO_2 / m^2 c$ ;  $W_C$  – швидкість витрати вуглецю кг  $C / m^2 c$ ;  $k_{01}, k_{02}, k_{03}$  – відповідно предекспонента м/с;  $E_1, E_2, E_3$  – відповідно енергія активації реакцій (I), (II), (III) Дж/моль;  $Y_{O_2,S}, Y_{CO_2,S}$ , відповідно відносні масові концентрації кисню і діоксиду вуглецю на поверхні частинки;  $\rho_g$  – густина газу, кг/м<sup>3</sup>;  $M_C, M_{O_2}, M_{CO_2}$  – відповідно, молярна маса вуглецю, кисню і діоксиду вуглецю.

Для визначення кінетичних констант гетерогенних реакцій використано з припущення про зв'язок енергій активацій і передекспоненціальних множників:

$$k_{0i} = k^* \exp\left[\frac{E_i}{RT^*}\right], \quad E_2 = 1.1E_1, \quad E_3 = 2.2E_1,$$

де  $k^* = 100$  м/с,  $T^* = 2500$  К.

Концентрації (масові частки) кисню, вуглекислого газу і оксиду вуглецю поблизу поверхні частинок визначаються інтенсивністю масопереносу:

$$j_{O_2,s} = -\beta \rho_g (Y_{O_2,s} - Y_{O_2}) = (k_1 + k_2) \rho_g Y_{O_2,s}, Y_{O_2,s} = \frac{\beta}{\beta + (k_1 + k_2)} Y_{O_2},$$

$$j_{CO_2,s} = \beta \rho_g (Y_{CO_2,s} - Y_{CO_2}) = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} k_1 \rho_g Y_{O_2,s} - k_3 \rho_g Y_{CO_2,s},$$

$$Y_{CO_2,s} = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} \frac{k_1}{(\beta + k_3)} Y_{O_2,s} + \frac{\beta}{(\beta + k_3)} Y_{CO_2},$$

$$j_{CO,s} = \beta \rho_g (Y_{CO,s} - Y_{CO}) = \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} k_2 \rho_g Y_{O_2,s}, Y_{CO,s} = \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} \frac{k_2}{\beta} Y_{O_2,s} + Y_{CO}$$

$$\beta = \frac{D_g Nu}{d}, D_g = D_{g0} \left( \frac{T_g}{T_0} \right)^{1.75} \frac{P_0}{P}, \lambda_g = \lambda_{g0} \left( \frac{T_g}{T_0} \right)^{0.75}, \rho_g = \rho_{g0} \frac{T_0}{T_g} \frac{P}{P_0}$$

Швидкості гомогенної реакції (IV) окислення чадного газу, витрати кисню і виходу вуглекислого газу визначаються через концентрацію чадного газу:

$$W_{CO_2} = \frac{M_{CO_2}}{M_{CO}} k_4 \rho_g Y_{CO}, \quad W_{O_2} = \frac{M_{O_2}}{2M_{CO}} k_4 \rho_g Y_{CO}.$$

Швидкість реакції(V) окислення водню визначається першим порядком по водню

$$W_{H_2} = k_5 \rho_g Y_{H_2}.$$

Витрати кисню і виходу води реакції(V)

$$W_{H_2O} = \frac{M_{H_2O}}{M_{H_2}} k_5 \rho_g Y_{H_2}, \quad W_{O_2} = \frac{M_{O_2}}{2M_{H_2}} k_5 \rho_g Y_{H_2}.$$

Швидкості реакції(VI) окислення метану, витрати кисню і виходу води та вуглекислого газу

$$W_{CO_2} = \frac{M_{CO_2}}{M_{CH_4}} k_6 \rho_g Y_{CH_4}, \quad W_{CH_4} = k_6 \rho_g Y_{CH_4}, \quad W_{O_2} = \frac{M_{O_2}}{2M_{CO}} k_6 \rho_g Y_{CH_4}.$$

Залежності константи гомогенних реакцій(IV) - (VI) від температури газу визначаються законом Ареніуса

$$k_4 = k_{04} \exp\left(-\frac{E_4}{RT_g}\right), k_5 = k_{05} \exp\left(-\frac{E_5}{RT_g}\right), k_6 = k_{06} \exp\left(-\frac{E_6}{RT_g}\right)$$

Кінетичні параметри цих реакцій мають різні значення у різних авторів [16]. В даній роботі використані наступні кінетичні параметр (табл. 2).

**Табл.2** Кінетичні і термохімічні параметри вибраних реакцій при горіння вугільного пилу марки Г

Реакція	I	II	III	IV	V	VI
$E_i$ , кДж/моль	100	110	220	96.3	105	35
$k_{0i}$ , м/с (* в 1/с)	$1.0 \cdot 10^4$	$1.6 \cdot 10^4$	$2.6 \cdot 10^6$	$7.05 \cdot 10^{6*}$	$1.13 \cdot 10^{8*}$	$5.1 \cdot 10^{7*}$
$Q_i$ , МДж/кгO <sub>2</sub>	12.34	6.84	4.0	10.3	120.5	50.2

**Тепломасообмін системи.** Для опису теплообміну необхідно врахувати тепловиділення в кожній з гомогенних і гетерогенних реакціях, тепловитрати на випаровування вологи, тепломасообмін між частинками і газовим середовищем та променевий теплообмін [13]. Координатна залежність температури частинки палива описується диференціальним рівнянням термодинаміки :

$$\frac{c_p \rho_p d}{6} \cdot u_g \frac{dT}{dx} = (1 - A) q_{ch,S} - q_{g,S} - q_{vap} - q_w, \quad T(x=0) = T_0, \quad (2)$$

$$q_{g,S} = \frac{2\lambda_g}{d} (T - T_g), \quad q_w = \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4), \quad q_{ch,S} = Q_1 W_{1,S} + Q_2 W_{2,S} - Q_3 W_{3,S},$$

$$q_{vap} = L \cdot \dot{m}_w, \quad \dot{m}_w = (m_{w,0} - m_w) k_{w0} \exp\left(-\frac{E_w}{RT}\right).$$

Діаметр частинки зменшується за рахунок гетерогенних реакцій на її поверхні(I)- (III). Реагування в порах і зменшення густини в цих процесах знехтуємо. Враховуючи наявність золи, диференціальне рівняння для діаметру частинки представимо у вигляді:

$$\frac{u_g (1 - A) \rho_p}{2} \frac{d(d)}{dx} = -W_{C,S}, \quad d(x=0) = d_0, \quad (3)$$

$$W_{C,S} = \frac{M_C}{M_{O_2}} (W_{1,S} + 2W_{2,S}) + \frac{M_C}{M_{CO_2}} W_{3,S},$$

$$W_{1,S} = k_{01} \rho_g Y_{O_2,S} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad W_{2,S} = k_{02} \rho_g Y_{O_2,S} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right), \quad W_{3,S} = k_{03} \rho_g Y_{CO_2,S} \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right).$$

Концентрації (масові частки) кисню і вуглекислого газу поблизу поверхні частинок визначаються як:

$$Y_{O_2,S} = \frac{\beta}{\beta + (k_1 + k_2)} Y_{O_2}, \quad Y_{CO_2,S} = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} \frac{k_1}{(\beta + k_3)} Y_{O_2,S} + \frac{\beta}{(\beta + k_3)} Y_{CO_2},$$

$$\beta = \frac{2D_g}{d}, \quad D_g = D_{g0} \left(\frac{T_g}{T_0}\right)^{1.75} \frac{P_0}{P}, \quad \lambda_g = \lambda_{g0} \left(\frac{T_g}{T_0}\right)^{0.75}, \quad \rho_g = \rho_{g0} \frac{T_0}{T_g} \frac{P}{P_0}.$$

Зміна середньої температури газу відбувається за рахунок теплообміну з реагуючими частинками, тепловиділенням при протіканні гомогенних хімічних реакцій та теплообміну з навколишнім середовищем ( $i = 4 - CO, i = 5 - CH_4, i = 6 - H_2$ ):

$$c_{pg} \rho_g u_g \frac{dT_g}{dx} = \frac{q_{g,S} \pi d^2}{S} \frac{\dot{N}}{u_g} + \sum Q_i W_i - q_{g,w}, \quad T_g(x=0) = T_{g0}, \quad (4)$$

$$q_{gw} = \frac{2}{d_{lub}} \left( \alpha_w (T_g - T_w) + \varepsilon \sigma (T_g^4 - T_w^4) \right), \quad q_{gS} = \alpha (T - T_g) = \frac{2\lambda_g}{d} (T - T_g),$$

$$\sum Q_i W_i = Q_{CO(IV)} W_{CO} + Q_{H_2(V)} W_{H_2} + Q_{CH_4(VI)} W_{CH_4}, \quad W_i = k_{0,i} \rho_g Y_{O_2} \exp\left(-\frac{E_i}{RT_g}\right).$$

При записі диференційних рівнянь масообміну для концентрацій кисню, діоксиду вуглецю, оксиду вуглецю, водню, вологи і метану врахуємо, що масова частка в газовій суміші метану, водню, водяного пару, вуглекислого та чадного газу додатково збільшується за рахунок виділення летких речовин та вологи під час нагрівання.

**Середня концентрація кисню** в основному визначається масопереносом кисню до поверхні частинок та зникненням в гомогенних реакціях(IV) - (VI) :

$$-\rho_g u_g \frac{dY_{O_2}}{dx} = W_{O_2(IV)} + W_{O_2(V)} + W_{O_2(VI)} + \frac{j_{O_2s} \pi d^2 \dot{N}}{S u_g}, \quad Y_{O_2}(x=0) = Y_{O_2,0}. \quad (6)$$

$$j_{O_2,s} = \beta \rho_g (Y_{O_2} - Y_{O_2,s}), \quad Y_{O_2,s} = \frac{\beta}{(\beta + k_1 + k_2)} Y_{O_2}.$$

Диференційне рівняння для зміни середньої концентрації вуглекислого газу враховує його появу в гомогенній реакції (IV), появу і зникнення в гетерогенних реакціях(I)- (III) та появу в результаті піролізу частинок палива

$$\rho_g u_g \frac{dY_{CO_2}}{dx} = \frac{M_{CO_2}}{M_{CO}} k_4 \rho_g Y_{CO} + \frac{j_{CO_2s} \pi d^2 \dot{N}}{S u_g} + \frac{\Phi_{CO_2} \dot{m}_v \dot{N}}{S u_g}, \quad Y_{CO_2}(x=0) = 0. \quad (7)$$

$$j_{CO_2s} = \beta \rho_g (Y_{CO_2,s} - Y_{CO_2}), \quad Y_{CO_2,s} = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} \frac{k_1}{(\beta + k_3)} Y_{O_2,s} + \frac{\beta}{(\beta + k_3)} Y_{CO_2},$$

$$\dot{m}_v = (m_{v,0} - m_v) k_{v,0} \exp\left(-\frac{E_v}{RT}\right),$$

Чадний газ витрачається в гомогенній реакції (IV), з'являється у гетерогенній реакції (2) та при піролізі. Тому диференційне рівняння для зміни середньої концентрації чадного газу

$$\rho_g u_g \frac{dY_{CO}}{dx} = -k_4 \rho_g Y_{CO} + \frac{j_{COs} \pi d^2 \dot{N}}{S u_g} + \frac{\Phi_{CO} \dot{m}_v \dot{N}}{S u_g}, \quad Y_{CO}(x=0) = 0, \quad (8)$$

$$j_{COs} = \beta \rho_g (Y_{CO,s} - Y_{CO}), \quad Y_{CO,s} = \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} \frac{k_2}{\beta} Y_{O_2,s} + Y_{CO},$$

Водень витрачається в гомогенній реакції (V) та з'являється при піролізу

$$\rho_g u_g \frac{dY_{H_2}}{dx} = -k_5 \rho_g Y_{H_2} + \frac{\Phi_{H_2} \dot{m}_v \dot{N}}{S u_g}, \quad Y_{H_2}(x=0) = 0. \quad (9)$$

Водяний пар з'являється в газовій фазі як продукт реакцій (V) і (VI) та в процесі піролізу. Тому враховуючи (1б), маємо

$$\rho_g u_g \frac{dY_{H_2O}}{dx} = \frac{2M_{H_2O}}{M_{H_2}} k_5 \rho_g Y_{H_2} + \frac{2M_{H_2O}}{M_{CH_4}} k_6 \rho_g Y_{CH_4} + \frac{\dot{m}_v W_0 \dot{N}}{V_0 S u_g}, \quad Y_{H_2O}(x=0) = 0, \quad (10)$$

Метан витрачається в реакції(VI) та з'являється при піролізу частинок палива

$$\rho_g u_g \frac{dY_{CH_4}}{dx} = -\frac{2M_{O_2}}{M_{CH_4}} k_6 \rho_g Y_{CH_4} + \frac{\Phi_{CH_4} \dot{m}_v \dot{N}}{S u_g}, \quad Y_{CH_4}(x=0) = 0. \quad (11)$$

При виділенні летких речовин в процесі піролізу, а також згоранні вуглецевого залишку в газовому просторі між частинками з'являється додаткова маса газів, що повинна або призводити до збільшення тиску, або розширення газового струменя. Припускаючи, що тиск залишається сталим, зміну площі перерізу струменя ( $S = \pi r_{\text{flow}}^2$ ) знаходимо з закону збереження маси по мірі розповсюдження факелу:

$$\rho_g u_g^2 \frac{\partial S}{\partial x} = (W_c \pi d^2 + \dot{m}_V + \dot{m}_W) \dot{N} - u_g^2 S \frac{\partial \rho_g}{\partial T_g} \frac{\partial T_g}{\partial x}, \quad S(x=0) = S_0, \quad (12)$$

$$W_c = \frac{M_c}{M_{O_2}} (W_{1,S} + 2W_{2,S}) + \frac{M_c}{M_{CO_2}} W_{3,S}, \quad \dot{m}_V = (m_{V,0} - m_V) k_{V,0} \exp\left(-\frac{E_V}{RT}\right).$$

Перший доданок визначає швидкість газовиділення з частинок по мірі руху факела, другий – розширення струменю при нагріванні.

**Результати і їх аналіз.** Розрахунки рівнянь(1)-(12) проводились для горизонтального реактора постійного діаметру. Вугільний пил з розмірами 60 мкм, масовою витратою  $G_c = 0.1$  кг/с і швидкістю подачі 20 м/с вдувається разом з повітрям, збагаченим киснем (35 об. %). Кількість вугільних частинок, які влітають в одиницю часу, визначаються через початкову густину вугілля (з леткими речовинами і вологою) згідно формули:

$$\dot{N} = \frac{6G_c}{\rho_p \pi d_0^3}.$$

Для частинок діаметром 60 мкм це близько  $6.8 \cdot 10^9$  1/с. Температура системи (зовнішні стінки реактора та газова суміш) поза факелом  $T_w = 1800$  К.

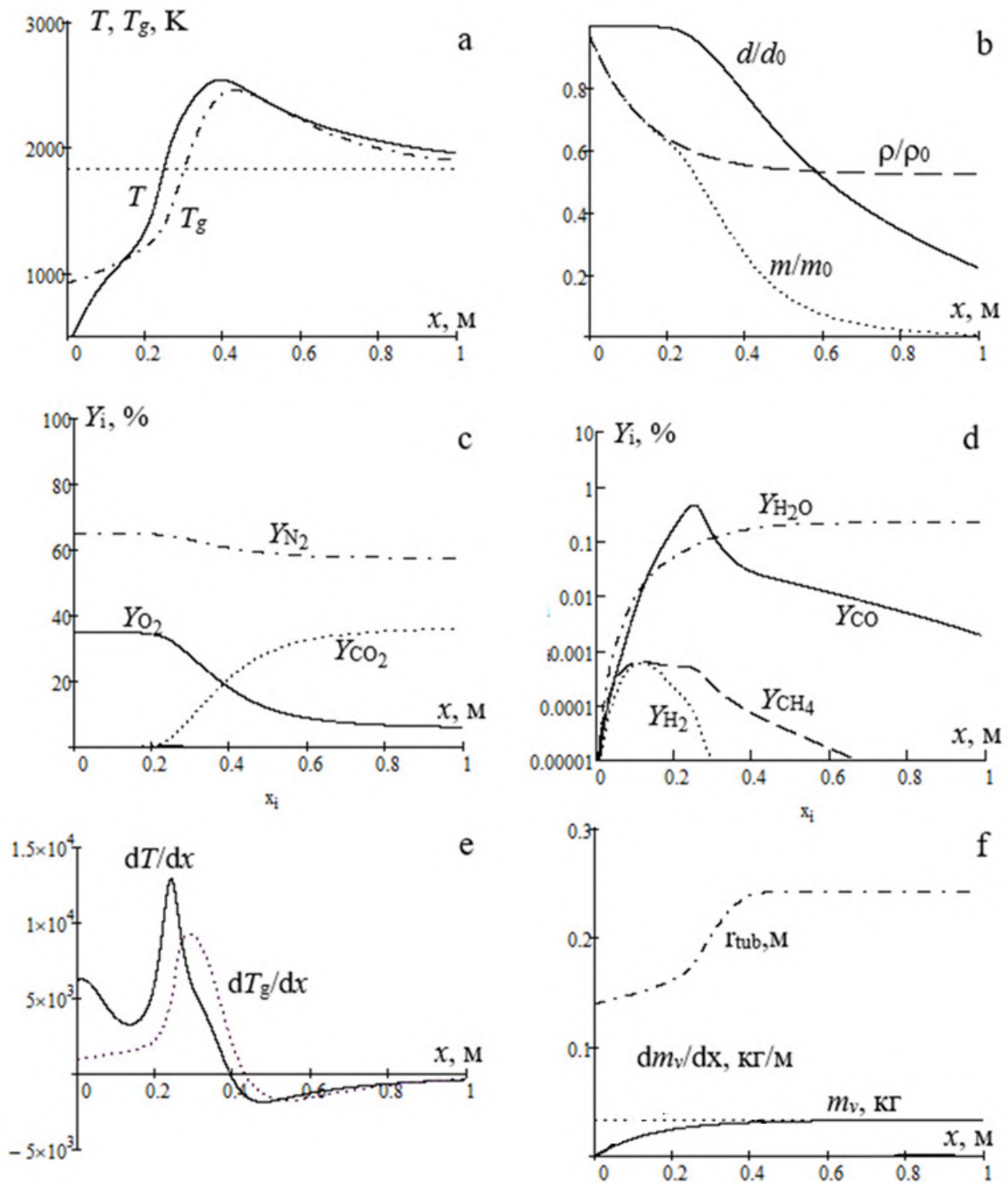
Для оцінки необхідної кількості повітря для повного згорання вугільного пилу звернемо увагу на дані табл. 1. Маємо масову частку вугілля 48 %, чадного газу  $20\% \cdot 33\% = 6.6\%$ , метану  $58.5\% \cdot 33\% = 19.3\%$ , водню  $11.5\% \cdot 33\% = 3.8\%$ . Для їх повного згорання необхідна наступна маса кисню:

$$G_{O_2} = G_c \left( 0.48 \frac{M_{O_2}}{M_c} + 0.066 \frac{M_{O_2}}{2M_{CO}} + 0.193 \frac{2M_{O_2}}{M_{CH_4}} + 0.038 \frac{M_{O_2}}{2M_{H_2}} \right) = 0.24 \text{ кг/с.}$$

Для повітря при масовій частці кисню 35% маємо  $G_{air} = 0.68$  кг/с. При 923 К і атмосферному тиску густина повітря  $\rho_{air} = 0.304$  кг/м<sup>3</sup>, відповідно, об'ємна витрата повітря  $\dot{V}_{air} = G_{air} / \rho_{air} = 1.31$  м<sup>3</sup>/с. Початковий радіус струменю (stream) знаходимо з  $\dot{V}_{air} = u_{air} \pi r_{tub}^2$  і  $r_{tub} = 0.14$  м. Такі значення масової витрати і розміри труби відповідають характерним розмірам однієї фурми. Кількість вугільних частинок, які влітають в одиницю часу, визначаються через початкову густину вугілля (з леткими речовинами і вологою) згідно формули:

$$\dot{N} = \frac{6G_c}{\rho_p \pi d_0^3}.$$

Для частинок діаметром 60 мкм це близько  $6.8 \cdot 10^9$  1/с.



**Рис. 1.** Ілюстрація займання і горіння монодисперсного вугільного пилу  $T_0 = 623\text{ K}$  в збагаченому киснем ( $Y_{O_2,0} = 35\%$ ) нагрітому повітрі ( $T_{g0} = 923\text{ K}$ ). Характерні профілі а) температури частинок і газу; б) відносного діаметру, густини і маси частинок; с, d) концентрацій компонент в газовій фазі факелу, е) похідних температури по координаті, f) радіусу факелу та частки виходу летких речовин.  $d = 60\text{ мкм}$ ,  $G_{air} = 0.68\text{ кг/с}$ ,  $G_c = 0.1\text{ кг/с}$ .

На рис. 1 подано результати моделювання процесу горіння пилу вугілля марки Г. Частинки надходили в камеру нагрітими до температури  $T_b = 623$  К.

На початковій стадії частинки (температура частинки менше температури газу) інтенсивно прогриваються в потоці гарячого повітря починають активно виділяти вологу і леткі гази (рис 1а). У процесі піролізу, виділення летких компонентів та води маса та густина частинок поступово зменшуються, тоді як їхній діаметр залишається майже незмінним (рис 1б). При цьому концентрація кисню, CO, CO<sub>2</sub> майже не підвищується, що свідчить що хімічні реакції окиснення ще не підключилися (рис 1с, рис 1д).

На рис 1д представлені профілі концентрацій метану, водню, водяної пари і чадного газу. Метан і водень, що виходять із частинок, реагують практично одразу на їхній поверхні, що є типовим для частинок такого розміру. Тому концентрація цих газів у суміші невелика, тоді як вміст CO, CO<sub>2</sub> та водяної пари підвищується, що спричиняє повільніший розігрів газової фази.

Після того як температура частинок зрівнюється з температурою газу, відбувається займання та подальше горіння коксового залишку. Вигорання частинок супроводжується падінням їхньої густини та підвищенням загальної повноти згорання вугілля. Інтенсивність виділення газів зростає, що призводить до розширення діаметру перерізу факела майже вдвічі (рис 1f).

Рис. 1е необхідний для сигналізації характерних етапів поведінки температури частинок і газу та виділення стадії інертного нагріву, стадії самоприскорення хімічних реакцій і стадії квазістаціонарного горіння і повільного погасання. Мінімум на часовій залежності похідної температури вказує на завершення часу прогріву, максимум – завершення затримки займання, другий мінімум – початок погасання частинок. Швидкість зменшення розміру вугільних частинок після початку погасання починає поступово спадати. Густина практично не змінюється, адже така мала частинка практично повністю втрачає леткі і вологу (рис 1б). Повнота згорання із-за кубічної залежності від діаметру наближається до нуля значно швидше, ніж відносний діаметр.

В даній моделі після згорання пилу газова суміш переважно містить азот, вуглекислий газ, водяну пару та залишки кисню.

У табл. 3 наведено результати чисельних розрахунків повноти згорання пилу за різних концентрацій кисню, масових витратах вугільного пилу та збагаченого киснем повітря, температури газової суміші. та різних об'ємних витрат киснево-збагаченого повітря, за умов сталої масової витрати вугільного пилу. В таблиці виділені значення параметрів дуття, які залишаються сталими при зміні деякого вибраного параметра. Довжина факела бралася рівною 1 м.

Зі збільшенням концентрації кисню у дутті від 23 % (повітря) до 35 % повнота згорання зростає з 86 до 99 мас. %. Зола зазвичай, яка не згорає, доволі легко від'єднується від частинок. За вибраних умов кисень практично повністю витрачається у гетерогенних та гомогенних реакціях. Підвищення його частки приводить до більшої кількості утвореного CO<sub>2</sub> у продуктах горіння. Аналіз показує, що концентрація CO залишається низькою, оскільки він догорає в реакції (IV).

**Таблиця 3.** Вплив початкових параметрів дуття на повноту згорання вугільного пилу і газовий склад продуктів згорання в факелі довжиною 1 м.

<i>Вплив початкової концентрації кисню</i>						
$Y_{O_2b}$ , %	$T_{gf}$ , K	$d_f/d_o$ , %	$m_f/m_o$ , %	$Y_{O_2f}$ , %	$Y_{CO_2f}$ , %	$Y_{H_2O_f}$ , %
<b>35</b>	1894	22.0	0.6	6.0	36.3	0.22
29	1928	47.4	5.6	3.2	32.6	0.20
23	1943	65.3	13.9	1.9	27.1	0.18
<i>Вплив масової витрати повітря збагаченого киснем</i>						
$G_{air}$ , кг/с	$u_g$ , м/с	$d_f/d_o$ , %	$m_f/m_o$ , %	$Y_{O_2f}$ , %	$Y_{CO_2f}$ , %	$Y_{H_2O_f}$ , %
0.3	12	51.2	7.00	0	63.9	0.47
0.4	16	54.5	7.00	0	44.9	0.36
<b>0.5</b>	<b>20</b>	22.0	0.60	6.0	36.3	0.22
0.7	28	8.1	0.03	18.8	20.2	0.12
<i>Вплив масової витрати вугільного пилу</i>						
$G_C$ , кг/с	$T_{gf}$ , K	$d_f/d_b$ , %	$m_f/m_o$ , %	$Y_{O_2f}$ , %	$Y_{CO_2f}$ , %	$Y_{H_2O_f}$ , %
0.09	1880	10.3	0.06	8.4	33.3	0.20
<b>0.10</b>	1894	22.0	0.6	6.0	36.3	0.22
0.11	1904	31.3	1.6	4.3	38.4	0.24
0.12	1909	38.9	3.1	2.8	40.3	0.27
<i>Вплив температури дуття збагаченого киснем повітря</i>						
$T_{g0}$ , K	$u_g$ , м/с	$d_f/d_o$ , %	$m_f/m_o$ , %	$Y_{O_2f}$ , %	$Y_{CO_2f}$ , %	$Y_{H_2O_f}$ , %
623	14	6.04	0.01	6.6	35.6	0.08
723	16	12.5	0.10	6.5	35.7	0.12
823	18	17.7	0.29	6.3	35.9	0.17
<b>923</b>	20	22.0	0.60	6.0	36.3	0.22

Початкова температура повітря (масова частка кисню  $Y_{O_2b} = 35\%$ ) суттєво впливає на початок стадії займання і горіння вугільного пилу. Її зниження до низьких температур є небажаним. Однак результати показали, що зниження температури в цілому покращує згорання пилу. Цей дивний результат можна пояснити деякими причинами. По перше, при сталій масовій витраті повітря і радіусі вихідної труби зниження температури повітря призводить до зменшення швидкості його подачі. І тому час нагрівання і горіння збільшується, а отже і повнота згорання в межах вибраної довжини факелу також збільшується. По друге, теплообмін з тілами поза факелом, які мають високу температуру, допомагає розігріти холодне повітря і вугільні частинки до температури, коли горіння летких речовин стає суттєвим для самостійного розігріву частинок.

Результат впливу масової витрати вугільного пилу очікуваний. Чим більше вугільного пилу при інших незмінних параметрах, тим менша повнота згорання, менша частка кисню. І навпаки.

Вплив масової витрати повітря більш складніший. При інших незмінних параметрах системи її збільшення призводить до підвищення швидкості подачі повітря. А також збільшується загальна кількість кисню в системі. Останній фактор є переважаючим і тому повнота згорання підвищується.

**Висновки.** Побудована фізико-математична модель, яка дозволяє розрахувати оптимальні умови і характеристики стійкого горіння пиловугільного факелу з частинками зі значною часткою летких речовин і вологи. Модель дозволяє проаналізувати координатні і часові характеристики горіння і самозаймання (температуру частинок і газу; діаметру, маси і густини; концентрацій кисню, азоту і оксидів вуглецю; концентрації горючих летких речовин в газовій фазі факелу(метан, чадний газ, водень)від властивостей викопного вугілля з дисперсністю, характерною для пиловугільного факелу.

#### Література:

1. *Ступак Ю.О., Хохлова Т.С.* Дослідження горіння пилоподібного твердого палива та вплив окремих його властивостей на характер протікання початкових стадій горіння // “Modern problems of metallurgy” № 27 – 2024. С.120-140. DOI: 10.34185/1991-7848.2024.01.09
2. *Гарбер В., Головань В.* Використання ПВП – пиловугільного палива в металургії та на ГЗК України // Гірничий вісник, вип. 110, 2022 С.107-113.
3. *Семенов Ю. С., Подкоритов О. Л., Горупаха В. В., Семіон І. Ю. та інші.* Нові наукові і прикладні результати досліджень ефективності використання пиловугільного палива при виробництві чавуну і випалі вапняку // Метал та лиття України, vol. 28, 2020. № 2 (321). <https://doi.org/10.15407/steelcast2019.10.064>
4. *Дунаєвська Н.І., Бондзик Д.Л., Нехамін М.М., Мірошніченко Є.С., Безценний І.В., Євтухов В.Я., Щудло Т.С.* Технологія спільного спалювання антрациту та твердого біопалива в пиловугільних котлах ТЕС і ТЕЦ // Naukainnov. 2020. Т. 16, № 5. С. 86-96. <https://doi.org/10.15407/scin16.05.086>
5. *Chernyavskyy M., Miroshnychenko Y., Provalov O., Kosyachkov O.* Conversion of anthracite boiler units of chp plants for combustion of sub-bituminous coal in the war conditions // *Energy Technologies & Resource Saving*, 2023, 76(3), 3-20. <https://doi.org/10.33070/etars.3.2023.01>
6. Co-combustion of solid fuel: opportunities, advantages and application prospect/ Scientific editor *Nataliya Dunayevska*; Thermal Energy Technology Institute of NAS of Ukraine. – Kyiv: Akadem periodyka, 2025. – 220 p. <https://doi.org/10.15407/akademperiodyka.541.220>
7. *S.V. Syrodoy, J.A. Kostoreva, A.A. Kostoreva, L.I. Asadullina* Ignition of wood and coal particle mixtures in conditions of steam and water boiler furnaces // *Journal of the Energy Institute*. Volume 93, Issue 2, April 2020, Pages 443-449 <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.07.007>
8. Відновлювані джерела енергії: видання друге, доповнене / За заг. ред. *С. О. Кудрі.* Київ: Інститут відновлюваної енергетики НАНУ, 2024. 492 с.
9. *Li, T.; Chen, H.; Вуһт, В.* Experimental Assessment of the Effects of Gas Composition on Volatile Flames of Coal and Biomass Particles in Oxyfuel Combustion Using Multi-Parameter Optical Diagnostics. *Processes* 2025, 13, 1817. <https://doi.org/10.3390/pr13061817>
10. *Abdul Gani, Z. F., et al.*: Online Monitoring of the Burning Characteristics of single pulverized coal particle in O<sub>2</sub> /N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> /CO<sub>2</sub> environments // *Thermal science: Year 2024*, Vol. 28, №. 3B, pp. 2605-2614
11. *Qianyun Chen, Dingyi Qin, Jing Li, Zhaohui Liu, Martin Schiemann* Ignition characteristics of isolated coal particles under pressurized oxy-fuel combustion conditions //

- Combustion and Flame 279 (2025) 114276 <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2025.114276>
12. *Krazinski, John L.; Buckius, Richard O. ;Krier, Herman* Coal dust flames: a review and development of a model for flame propagation // *Proo. Energy Combust Sci.*, Vol 5~ pp. 31 71. Pergamon Press Ltd. 1979. DOI: 10.1016/0360-1285(79)90018-2.
  13. *Handbook of Coal Analysis.* <https://doi.org/10.1002/9781119037699>
  14. *Калинчак В.В. Черненко А.С.* Теплофизика горения пылеугольного топлива (монография). – Одеса. ОНУ им. И. И. Мечникова. – 2017. – 225 с. <https://dspace.onu.edu.ua/handle/123456789/24761>
  15. Учебное пособие для вузов. – Под ред. В. В. Померанцева. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 312 с
  16. *Ksenia Yu. Vershinina, Lyrshchikov S. Yu., Strizhak P. A.* Thermal decomposition and oxidation of coal processing waste// *Thermal Science.* 2017. 22(00):311-311. DOI: 10.2298/TSCI171023311V

***Kalinchak V. V., Chernenko A. S., Dunayevska N. I., Bondzyk D. L.***  
**Influence of blowing parameters on the characteristics of coal flame  
combustion with high volatile matter content**

SUMMARY

*A physical and mathematical model of pulverized coal combustion of gas coal in a horizontal constant-diameter reactor has been developed, taking into account ash content, volatile release kinetics, and homogeneous chemical reactions. The model considers changes in particle size, mass, and density during the release of volatiles and moisture, as well as the kinetics and heat release of heterogeneous carbon oxidation reactions and homogeneous oxidation reactions of carbon monoxide, methane, and hydrogen.*

*The model makes it possible to analyze spatial and temporal characteristics of combustion and self-ignition, including particle and gas temperatures; particle diameter, mass, and density; concentrations of oxygen, nitrogen, and carbon oxides; and concentrations of combustible volatile species in the gas phase of the flame (methane, carbon monoxide, and hydrogen), depending on the properties of fossil coal.*

*It is shown that the entire process of pulverized coal combustion can be conditionally divided into two stages: (1) release of volatiles and moisture during particle heating, and (2) combustion of volatiles, ignition, and combustion of coal particles. The influence of oxygen fraction and air mass flow rate on the completeness of coal dust combustion and the gas composition of combustion products is analyzed.*

*The results of numerical simulations of combustion completeness are presented for various oxygen concentrations, mass flow rates of coal dust and oxygen-enriched air (35%), initial gas mixture temperatures, and different flow rates of oxygen-enriched air under conditions of a constant coal dust mass flow rate. It is demonstrated that an increase in oxygen concentration in the blast and in the flow rate of oxygen-enriched air leads to higher combustion completeness: when the oxygen concentration increases from 23% to 35%, the combustion completeness rises from 86 to 99 wt.%.*

**Keywords:** *pulverized coal flame, particles, volatile matter, moisture.*

---

---

## ГАЗОДИНАМІКА

---

---

UDC 533.9,524.1

**Doikov D. N.<sup>1</sup>, Doikov M. D.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Dept. of Physics, Medical Laboratory, Northern Medical Center, Poria, Israel  
dmitro.doikov@gmail.com

<sup>2</sup> Faculty of Physics and Technology, Plovdiv University “Paisii Hilendarski”, Plovdiv, Bulgaria  
marik.doikov@gmail.com

ORCID: <sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0002-6965-3662>

<sup>2</sup> <https://orcid.org/0000-0002-7029-8397>

### **Analysis of atmospheric aerosol contamination under thunderstorm conditions**

*This work investigates the feasibility of using lightning discharges as a natural high-energy radiation source for atmospheric sounding. Based on the typical energy distribution of lightning self-radiation, radiative transfer through cloud aerosols composed of water vapor and pollutant particles — such as quartz, sodium chloride, and soil-derived organic matter — was modeled. Scattering indicatrices  $x(\theta)$  for X-ray and gamma radiation were calculated. Solutions to the radiative transfer equation were compared under both single and multiple scattering approximations. For the first time, a spectroscopic method is proposed for identifying aerosol properties based on singly scattered radiation spectra.*

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

**Introduction.** Lightning discharges occurring during both meteorological thunderstorms and volcanic eruptions generate broadband electromagnetic radiation, ranging from radio frequencies to gamma rays. A significant portion of the high-energy photon emission arises from bremsstrahlung and characteristic radiation produced in the intense electric fields near the discharge channel, where atmospheric gas ions are highly energized.

The characteristic X-ray lines predominantly lie in the soft X-ray region and are subject to strong photoabsorption in the dense plasma surrounding the discharge channel. This plasma region primarily contains ions of nitrogen, oxygen, and carbon, along with other trace elements. In the case of volcanic plumes, additional emission lines emerge, corresponding to species such as silicon (Si), sulfur (S), and phosphorus (P), which are commonly present in volcanic ejecta.

Detection of higher-energy photons provides enhanced capability for probing the near-discharge region, owing to their lower attenuation coefficients in aerosol-laden media. As these photons propagate outward, they undergo energy loss via photoabsorption, inelastic Compton scattering, and elastic Rayleigh scattering. For pure water aerosols, cross-sectional ratios for these processes were previously derived and presented in [5, Fig. 2]. However, in realistic scenarios involving mixed or polluted aero-

sols, the spectral and angular characteristics of scattered radiation can differ significantly.

The present study investigates X-ray and gamma-ray scattering in both pure and contaminated aerosol media, including constituents such as quartz, salt, and soil-derived organics. Scattering indicatrices and spectral transformations were modeled and analyzed under various conditions relevant to atmospheric and volcanic discharges.

This paper is organized as follows: Section 2 examines the formation and characteristics of high-energy radiation in atmospheric lightning events. Section 3 addresses discharge dynamics and radiative emissions in volcanic cloud plumes. Section 4 presents a spectroscopic analysis of scattered X-ray radiation in liquid and aerosol environments. The Discussion outlines implications for remote sensing and introduces a novel diagnostic approach based on single-scattering spectra. The Conclusion summarizes the key findings and highlights potential applications in aerosol composition analysis.

**1. Polluted Aerosols in Thunderstorm Clouds.** Lightning activity in thunderstorm clouds has been the subject of scientific inquiry for over three centuries and remains a central topic in atmospheric research. The aerosol phase of thunderclouds comprises both a dispersed component (liquid droplets and ice particles) and a gaseous phase consisting of water vapor mixed with air. The fundamental physical characteristics and dynamics of lightning development are addressed in detail in studies such as [1, 2, 6, 10].

In this study, we define "polluted" or "dirty" aerosols as droplets containing micron-scale inclusions of solid particles. The optical properties of such aerosols have been extensively investigated within meteorology and plasma electrodynamics over the past several decades. Radiative transfer modeling through cloud structures of this type requires prior knowledge of the scattering indicatrix  $X(\theta)$ , which governs the angular distribution of scattered photons. The choice of radiative transfer approximation - whether single or multiple scattering - depends on the physical assumptions and specific configuration of the aerosol components. Here, we consider various pollutant compositions: solid particles embedded in droplets, dissolved contaminants, or combinations thereof. Traditional diagnostic approaches in the optical spectral range rely on macroscopic aerosol parameters and often require accounting for multiple scattering events. These methods have led to significant theoretical and practical advancements in the field over the past 60 years [5].

In clean cloud systems, Rayleigh scattering by water molecules typically dominates the visible and near-infrared spectral domains. However, the introduction of impurities substantially alters both are provoked by the scattering and absorption characteristics of solar radiation [10, 11]. X-ray and gamma-ray spectroscopy of thunderstorm clouds offers complementary diagnostic capabilities [3, 4]. Advances in spectroscopic instrumentation now enable the detection of high-energy photon interactions with individual atoms in polluted aerosols, with lightning discharges themselves serving as transient radiation sources. Previously, we analyzed the detector configuration and simulated its response in photon-counting mode.

In this work, millisecond- and microsecond-scale bursts of X-ray and gamma

radiation emitted during lightning events are utilized to probe aerosol composition. As shown in [7, 8], certain energy intervals exist where photoabsorption is significantly weaker than inelastic Compton scattering. Accurate spectral diagnostics are achievable under conditions dominated by single-scattering events.

The Compton scattering process is governed by the photon–electron interaction cross section [8, Fig. 7, 8] and the scattering indicatrix  $X(\theta)$ , which is described by the Klein–Nishina formula for angular distribution of scattered photons.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} \left(\frac{E'}{E}\right)^2 \left(\frac{E'}{E} + \frac{E}{E'} - \sin\theta\right). \quad (1)$$

Here,  $\theta$  denotes the scattering angle with respect to the incident photon direction;  $E$  and  $E'$  represent the energies of the incident and scattered photons, respectively;  $r_0$  is the classical electron radius;  $\Omega$  is the solid angle subtended at the point of interaction, corresponding to the conical volume encompassing the detector's active area.

By combining the Compton equation with the Klein–Nishina formula into a unified system, one can describe both the energy and angular characteristics of inelastic photon scattering on free electrons.

$$\begin{cases} \lambda' - \lambda = 2.43 \cdot 10^{-3} (1 - \cos\theta) \\ E'_\gamma = \frac{E_\gamma}{1 + (E_\gamma / 511)(1 - \cos\theta)} \end{cases} \quad (2)$$

We derive the scattering indicatrix  $x(\theta)$ , which characterizes the angular distribution of the scattered radiation intensity

$$x(\theta) = \frac{E'_\gamma}{E_\gamma} = \frac{1}{1 + (E_\gamma / 511)(1 - \cos\theta)}. \quad (4)$$

The probability of photon emission at an angle  $\theta$  relative to the incident direction, for a known angular distribution function  $x(\theta)$ , is given by the following equation:

$$dP_{E_\gamma}(\theta) = x(\theta) \frac{d\omega}{4\pi} = \frac{1}{1 + (E_\gamma / 511)(1 - \cos\theta)} \cdot \frac{d\omega}{4\pi} = \frac{1}{1 + (E_\gamma / 511)(1 - \cos\theta)} \frac{\sin\theta d\theta}{2}. \quad (5)$$

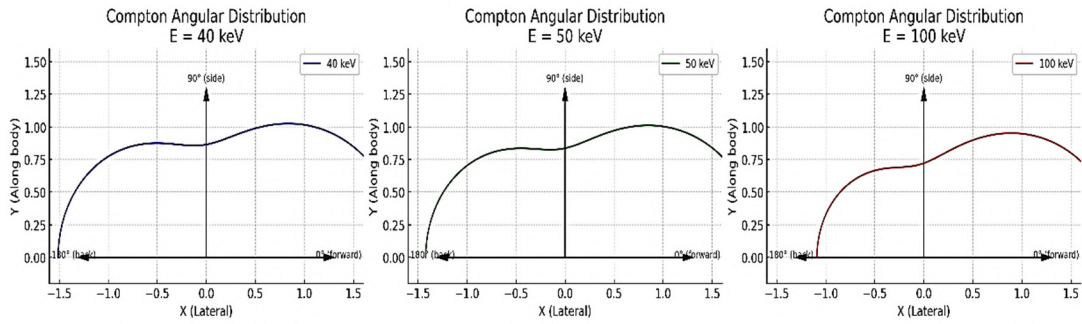
After integration over  $d\theta$ , the final expression for the total probability  $P_{E_\gamma}(\theta)$  is obtained:

$$P_{E_\gamma}(\theta) = \frac{511}{E_\gamma} \ln|1 + (2E_\gamma / 511)| \quad (6)$$

The scattering indicatrix  $x(\theta)$  can conveniently be represented in a Cartesian coordinate system along the X and Y axes, with components defined by the directional intensities of scattered radiation  $I(\theta)$  as a function of angle  $\theta$ . This representation is particularly suitable for use in equation (1).

$$X = I(\theta)\cos\theta; Y = I(\theta)\sin\theta \quad (7)$$

The radiation intensity  $I(\theta)$  is governed by the scattering indicatrix  $x(\theta)$  and the cross sections of elementary absorption and scattering processes. All major cross sections relevant to these interactions are presented in [Fig. 1]. Analysis of this figure indicates that the "transparency window" approximation for X-ray emissions generated by lightning becomes valid for photon energies of  $E_\gamma \geq 40 \text{ keV}$ .



**Fig. 1.** Angular distribution diagrams of the scattered radiation intensity  $I(\theta)$  in a "pure water" medium. The X and Y axes are defined according to equation (7). Results are shown for incident photon energies).  $E_\gamma=40, 50$  и  $100$  keV.

Accordingly, we present computed angular intensity distributions  $I(\theta)$  incorporating the scattering behavior described by  $x(\theta)$ , for incident photon energies of 40, 50, and 100 keV. As shown in [8], Compton scattering dominates in this energy range.

As shown in Fig.1, in a "pure water" medium, the spatial distribution of scattered photons becomes increasingly isotropic as the energy of the incident X-ray beam increases to  $E_\gamma \geq 40$  keV. To evaluate the effects of contamination, we consider the presence of both solid inclusions and dissolved pollutants. The hypothetical contaminant is assumed to consist of two components: an insoluble (solid) fraction and a soluble fraction. The primary scattering agents are represented as fractions composed of various particle types, as detailed in Table 1.

The solid fraction of atmospheric dust is modeled as a mixture of multiple subfractions, each following a log-normal particle size distribution.

$$\frac{dN}{dlgd} = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi}lg\sigma_g} \exp \left[ -\frac{(lgd - lgd_g)^2}{2(lg\sigma_g)^2} \right]. \quad (8)$$

Here,  $\frac{dN}{dlgd}$  denotes the number of particles within a logarithmic diameter interval;  $N_0$  is the normalization factor representing the total number of particles per unit volume;  $d_g$  is the geometric mean particle size. The planned experimental sites include the region of Smolyan (Bulgaria), characterized by significant concentrations of  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$ , and the Catania region near Mount Etna (Sicily, Italy), where aerosols commonly contain  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ , and  $\text{Cl}^-$ . According to Table 1, the typical mass fractions for these aerosol impurities are 5–20% and 2–5% for the respective regions. The scattering properties of aerosols enriched with these components depend on both their mass fraction and the atomic number  $Z$  of the constituent elements. Higher average atomic numbers and greater mass fractions result in more pronounced energy differences in the scattered spectrum, within the X-ray "transparency windows" utilized in this study. The contribution of X-ray diffraction by nanoparticles was previously discussed in [3, 4]. However, under realistic atmospheric conditions, diffraction-based scattering halos are expected to occur only in the immediate vicinity of cloud structures. The relative contribution of Compton scattering on atoms versus diffraction on nanoscale particles is governed by the number of scatterers, their atomic number  $Z$ , and the number density of nanoparticles within the irradiated volume. As

shown in [3], the contribution of diffraction to the overall X-ray scattering is

**Table 1. Impurity components and localization of atmospheric aerosols**

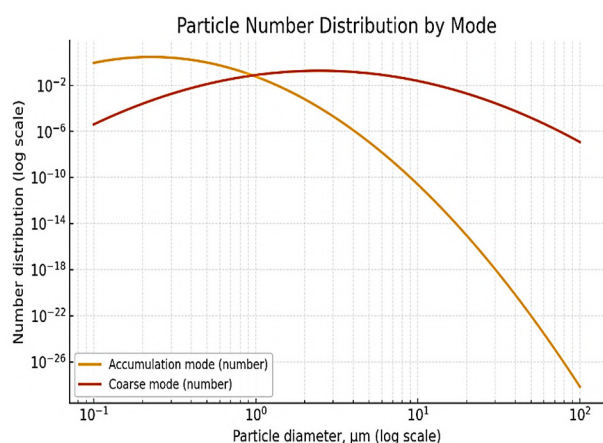
n/n	Component	Mass fraction	Primary source(s)
1	SiO <sub>2</sub>	15–25%	Saharan dust (mineral origin)
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3–7%	Mineral dust
3	CaCO <sub>3</sub> / Ca <sup>2+</sup>	5–15%	Soil dust, limestone, construction materials
4	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Fe <sup>3+</sup>	2–6%	Desert dust
5	Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup>	5–20% (higher near coast)	Marine aerosols
6	Mg <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup>	2–5%	Marine aerosols + volcanic emissions
7	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3–10%	Traffic emissions, fertilizers
8	Black carbon (soot)	2–8%	Diesel vehicles, biomass burning
9	Organic compounds	5–15%	Biomass, urban smog
10	Pb, Zn, Cu, Cr, Ni	<1%	Traffic, metallurgy, brake and tire wear

significantly lower than that of atomic interactions, particularly in the hard X-ray regime.

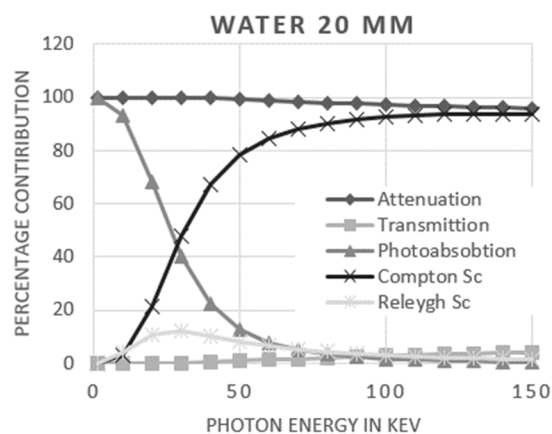
**2. Volcanic Environments.** During eruptions of most volcanoes, eruptive emissions consist of approximately 95% water vapor, along with volcanic ash containing various solid mineral particles. Calculations for quartz particles with mean sizes ranging from 1 μm to 0.1 mm, as presented in Fig. 3, indicate that at photon energies  $E_\gamma \geq 40 \text{ keV}$ , the probability of photoabsorption becomes comparable to or lower than that of Compton and Rayleigh scattering. Fig. 3 shows the probabilities of all major photon interaction processes in water at an equivalent thickness of 200 mm. During an eruption, water on the surface of solid particles evaporates almost instantly, forming a cloud composed of superheated vapor and suspended solid matter.

For nanoscale quartz particles, additional simulations were carried out (see Fig. 4), evaluating interaction probabilities and highlighting the role of scattering mechanisms at small particle sizes. In addition for sensitive detectors we have possibility to observe soft X- and hard UV-rays diffraction. The macroscopic electrodynamic parameters are considered in [3, 4]. From diffraction in 2D-imaging has been observed X-ray halo around point X-ray sources in space. The hard X-ray emission produced by lightning discharges near volcanic plumes is inherently pulsed, with pulse durations on the order of milliseconds. Consequently, detection of such emissions requires spectrometers operating in microsecond resolution mode [8,9]. As the effective number of scattering particles between the lightning source and observer increases, the role of multiple scattering becomes more pronounced. Modeling this regime involves tracking the full photon trajectory geometry through a medium composed of randomly distributed solid particles.

Fig. 3 presents the simulation results for distilled water, while Fig. 4 corresponds



**Fig. 2.** Size distribution of aerosol particles expressed as  $\frac{dN}{dlgd}$  as a function of particle diameter  $d$ .



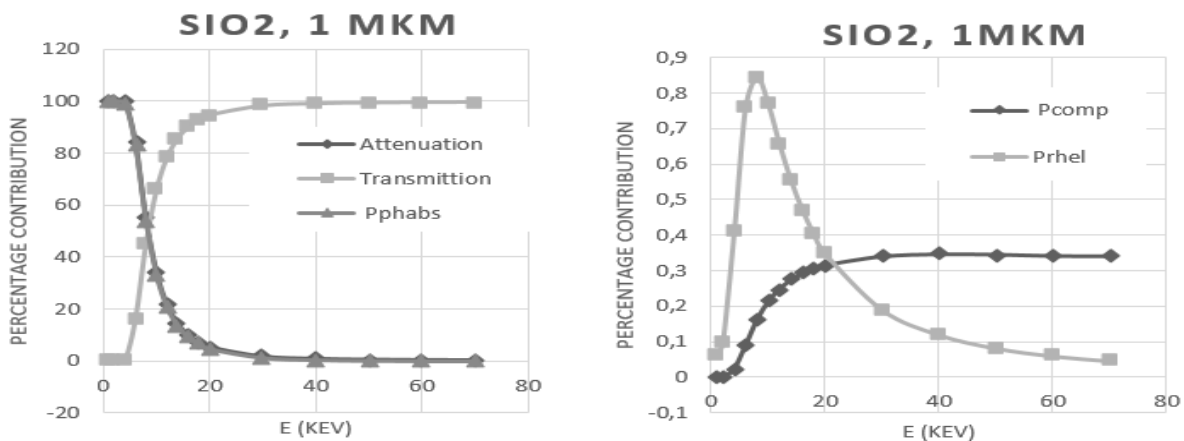
**Fig 3.** Simulation results for distilled water

to quartz ( $\text{SiO}_2$ ). The modeling is based on the Monte Carlo method, which accounts for the stochastic nature of elementary photon interactions with atoms and their electrons. In the first approximation, the radiation transport is considered primarily as a function of the effective atomic number. This approach is justified by the fact that, at photon energies  $E_\gamma \geq 40 \text{ keV}$  the surrounding atmosphere becomes a transparency window, exerting minimal distortion on the signal originating from the volcanic cloud.

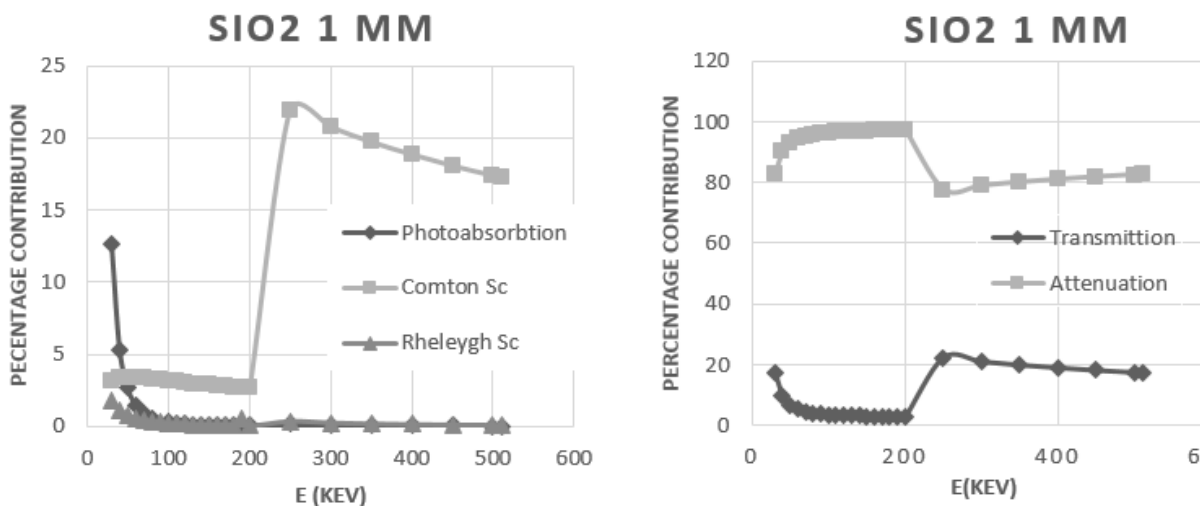
X-ray spectroscopy of polluted dispersed aerosols triggered by lightning flashes offers new opportunities for identifying the chemical composition of contaminants based on the ratio of absorbed to scattered radiation. The probability of detecting characteristic radiation is negligible in the energy range  $0.1 \text{ keV} \leq E_\gamma \leq 40 \text{ keV}$  due to strong photoabsorption. Compton scattering is the dominant mechanism for both single and multiple scattering events in polluted aerosols, with Rayleigh scattering contributing to a lesser extent across all typical impurity elements. Defining transparency windows in the medium enables the identification of conditions under which single Compton scattering dominates. This criterion is crucial for analyzing any aerosol system - regardless of its contamination level - when it lies along the propagation path of hard X-ray photons emitted by lightning toward the detector.

**3. Laboratory Simulation.** For the laboratory investigation of hard X-ray scattering by polluted aerosols, we propose using a standard X-ray tube in combination with open-source simulation tools based on the Geant4-DNA framework [7,9]. This approach offers simplicity, reproducibility, and accessibility. As model scatterers representing aerosol contaminants, we consider quartz particles and barium sulfate ( $\text{BaSO}_4$ ), the latter being widely used in medical imaging and exhibiting well-characterized log-normal size distributions.

To conduct both numerical and subsequent physical experiments, it is necessary to define the energy range and particle size regime where single scattering events are most probable. The experimental geometry consists of a "transparent" aerosol-containing cylinder aligned along the Y-axis. In the X–Y plane, at a distance of 0.5 m



**Fig. 4.** Percentage contribution of major interaction processes for X-ray photons in quartz (SiO<sub>2</sub>) particles: total attenuation, photoabsorption  $P_{abs}$ , transmission, Compton scattering  $P_{comp}$ , and Rayleigh scattering  $P_{rhel}$



**Fig. 5.** Corresponding distribution for silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) particles with a thickness of 1 mm

from the cylinder center, a circular array of CsPbBr<sub>3</sub> detectors is positioned. Each detector has a volume of 1 cm<sup>3</sup>, sufficient to fully absorb incident X-rays within a 1–2 mm active layer, enabling high-efficiency spectral detection and angular resolution. This configuration yields the angular distribution of scattered radiation intensity as a function of detector position. After normalization, the numerical scattering indicatrix  $x(\theta)$  is obtained. The measured data are compared with results from numerical simulations performed using Geant4-DNA. The modeling setup and results of the computational experiment are presented in Fig. 5.

**4. Discussion.** The growing demand for cost-effective third-generation hard radiation spectrographic detectors is driven by their significant advantages, primarily due to the use of new-generation semiconductors incorporating elements with high average atomic numbers  $Z$ . The cross sections and probabilities of the fundamental processes of photon absorption and scattering strongly depend on various powers of  $Z$ , thereby

enabling new capabilities for hard radiation spectral detection with microsecond time resolution. At photon energies  $E_\gamma \geq 40 \text{ keV}$ , the detected spectra can be unambiguously correlated with the presence of specific contaminant aerosol atoms. However, solving such problems requires dedicated electronic interfaces capable of operating in standby mode and performing active rejection of irrelevant data [9].

**Conclusion.** This study investigates the X-ray and gamma-ray spectra produced by lightning activity in thunderstorm clouds and volcanic plumes. Energy intervals and particle concentrations were identified under which single and multiple scattering approximations for X-ray photons are valid. In the case of single scattering, the scattering indicatrix  $x(\theta)$  was derived, and the radiative transfer equation was solved for various media to determine the angular intensity distribution  $I(\theta)$  of the scattered radiation. For multiple scattering regimes, statistical modeling approaches were applied using Monte Carlo methods implemented in the Geant4-DNA framework (version 11.3.2) [10]. Both methods demonstrated sensitivity to the atomic and chemical composition of the medium and were employed to derive quantitative characteristics of pollutant components in dispersed aerosols within thunderstorm clouds and volcanic emissions, including assessments of their spatial stratification.

#### References:

1. *Frank S. Marzano, Luigi Mereu, Simona Scollo[...], Costanza Bonadonna.* Tephra mass eruption rate from ground-based X-band and L-band microwave radars during the November 23, 2013, Etna paroxysm. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing.* 2020. Vol. 58, no. 5. P. 3314–3327.
2. *Cimarelli, Genareau K.* Review of volcanic electrification of the atmosphere and volcanic lightning // *Journal of Volcanology and Geothermal Research.* Invited review article. – 2022. – Vol. 422. Article 107449.
3. *B.T. Draine* // *Astrophys. J.* – 2016. – 831, 109 (19 pp)
4. *Weingartner J. C., Draine B.T., Barr D.K.* // *Astrophys. J.*, 2006, 645; 1188.
5. *Mischenko M.I., J.W. Hovenier., D.W. Mackowski* // *J. Opt. Soc. Am. A.* – 2004. – Vol. 21, 1. – P. 71–81.
6. *Козырев А.В., Тарасенко В.Ф., Бакуит Е.Х, Шутько Ю.В.* // *Письма в ЖТФ.* – 2011. – Т. 37, вып. 22. – С. 26–33.
7. *Weber G.* X-Ray attenuation & absorption calculator.  
[https://web-docs.gsi.de/~stoe\\_exp/web\\_programs/x\\_ray\\_absorption/index.php](https://web-docs.gsi.de/~stoe_exp/web_programs/x_ray_absorption/index.php)
8. *Doikov, D. N., Doikov, M. D.* // *Physics of aerodisperse systems.* – 2024. – 62. – P. 111-119. DOI: 10.18524/0367-1631.2024.62.318610
9. *Doikov M.D.* // *OAP.* – 2022. – 35. – pp. 24-29. DOI 10.18524/1810-4215.2022.35.268000
10. *Incerti S., Baldachino G., Bernal M. et al.* // *Int. J. of Modeling, Simulation, and Scientific Computing.* – 2010. – Vol. 1, iss. 2. P. 157–178.  
<https://doi.org/10.1142/S1793962310000122>
11. *Gurevich A, V., K.P. Zybin.* // *Usp. Phys. Nauk.* 2001. Vol. 171, iss. 11. P. 1177–1199.
12. *Petrov N.I.* // *Scientific Report.* – 2021. – Vol. 11. Article 19824.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-99336-3>

**Дойков Д. Н., Дойков М. Д.**  
**Аналіз забруднення атмосфери аерозолями в умовах блискавок**

*АНОТАЦІЯ*

*У роботі здійснено спробу зондування атмосфери Землі шляхом реєстрації рентгенівських та гамма-спектрів, що випромінюються грозовими розрядами різних типів. На основі стандартного енергетичного розподілу власного випромінювання блискавок розглянуто перенесення випромінювання крізь хмарний аерозоль, який складається з водяних мікрокрапель та домішкових частинок кварцу, солей і ґрунтової органіки.*

*Отримано індикатриси розсіювання  $\chi(\theta)$  рентгенівського та гамма-випромінювання на аерозольних частинках. Виконано порівняльний аналіз результатів розв'язання рівняння перенесення випромінювання в наближеннях одноразового та багаторазового розсіювання у забруднених аерозолях. Вперше запропоновано метод діагностики досліджуваних об'єктів за спектрами одноразового розсіювання агентами забруднення.*

*Показано, що навколо струмового циліндра існує розширена зона іонізованого аерозолю, в якій формується оптичне випромінювання. Зроблено висновок, що джерела рентгенівського та гамма-випромінювання в усіх типах блискавок локалізовані виключно всередині струмових шарів циліндричної форми. Запропоновано, що вимірне співвідношення між гальмівним та індукованим випромінюванням усередині струмового шару та поза його межами може слугувати критерієм геометричної локалізації джерела випромінювання. Відповідно до спостережень блискавок у вулканічних хмарах, спектри жорсткого випромінювання реєструються лише на їхній поверхні. Натомість наявність спектра жорсткого випромінювання у блискавках вулканічних хмар свідчить про їхню поверхневу локалізацію.*

**Ключові слова:** *детектори жорсткого випромінювання, блискавка, радіаційне осадження, рентгенівська діагностика міцних прозорих вікон, дифузійне випромінювання, грозовий аерозоль.*

UDC 536.46,533.9

*Poletaev N. I.*

*Odesa National Maritime University, Odesa, Ukraine*

*E-mail: [poletaev@ukr.net](mailto:poletaev@ukr.net)*

*ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1340-582X>*

## **Effect of ionization in an aluminum particle dust flame on the size distribution of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles**

*In this review, we present the theoretical investigation results of the coagulation behavior of both neutral and thermally ionized aerosols formed by micro-dispersed aluminum combustion particles in a dust flame. A mathematical model is proposed to describe particle coagulation in both thermo-emissive and complex dusty plasma, comprising charged Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles, electrons, and gas-phase ions. Particle charges were calculated using the orbital-motion-limited (OML) approximation. Ionization equilibrium in the plasma was determined by jointly solving the Saha equations for the gas phase and the charging equation for the particles. The model enabled the study of coagulation dynamics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. It was shown that particle charge significantly affects both the characteristic particle size and the width of the size-distribution function. In thermo-emission plasma, a strong dependence of particle size and distribution width on temperature was observed. The addition of potassium carbonate to the flame reduced the average Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle size. Furthermore, increasing the concentration of the ionizing additive resulted in a narrower particle size distribution, approaching monodispersity. The results underscore the importance of accounting for Coulomb interactions in ionized systems for accurate description of the formation of condensed-phase aluminum combustion products in dust flames.*

**Keywords:** *dust flame, micro-flame, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, coagulation, particle size distribution, thermo-emission plasma, complex plasma, nanoparticle charge, flame ionization*

**Introduction.** Over the past 50 years, an extensive number of studies have been conducted worldwide on the combustion regimes and mechanisms of individual aluminum particles and their gas suspensions in various oxidizing environments. This interest is primarily driven by the potential applications of aluminum as a high-energy additive to rocket propellants, as well as by fire and explosion safety issues in industrial settings. The formation of a condensed phase during the combustion of aluminum particles has also been actively investigated to enhance the efficiency of aluminum-based fuels by reducing two-phase momentum losses in engines [1–6].

In the 1980s, at Odesa State University, method for synthesizing metal oxide nanoparticles via gas-dispersed synthesis was actively developed. This method is based on burning metal particles in laminar dust flames. The generation of such flames, their thermal and spatial structure, physical models of metal particle combustion, and the mechanisms of condensed phase formation in laminar dust flames are thoroughly discussed in [7–11].

These studies have shown that thermal ionization of both the gas and condensed components of the flame has a strong influence on the condensation of metal vapor-phase combustion products. The mechanism of this influence is associated with electrostatic interactions between charged particles, which lead to new effects not typical

of coagulation in electrically neutral aerosols [9–11]. Another, less-studied mechanism of ionization influence involves complex plasma with a high concentration of ions in the gas phase, where aerosol particles are entrained by an ion wind generated in the self-consistent electric field around charged condensed-phase particles [11–12].

The experimental and theoretical results obtained indicate the possibility of effectively controlling the characteristic size of synthesized particles through regulated ionization of the two-phase medium. At the same time, the influence of aerosol ionization on the particle size distribution in high-temperature metal flames remains virtually unexplored.

The objective of this study is to analyze the effect of thermal ionization of aluminum combustion products in a dust flame on the particle size distribution function and to determine the conditions under which narrow fractions of aluminum oxide nanopowders are formed.

**1. Calculation of particle charges in the complex dusty plasma of aluminum combustion products.** For the quantitative description of the charging of dust particles, two main approaches are typically used. The first is the orbital motion limited (OML) theory, and the second is the diffusion approximation.

For spherical particles with radius  $r_n$ , the condition for the applicability of the OML approach is given by the inequality:

$$r_n \ll \lambda_{De,Di} \ll l_{e,i} \quad (1)$$

where  $\lambda_{De,Di} = \sqrt{k_B T / 4\pi n_{e,i} e^2}$  is the Debye screening radius, and,  $l_{e,i} = k_B T / \sqrt{2} \sigma_{e,i} P$  is the mean free path of electrons ( $n_{e,i}$  is the concentration of electrons or ions in the gas);  $\sigma_{e,i}$  is the collision cross-section of electrons or ions with neutral molecules;  $k_B$  is the Boltzmann constant; and  $P$  is the pressure.

When the condition

$$l_{e,i} \ll \lambda_{De,De}, r_n \quad (2)$$

is met, the diffusion charging regime approximation is used.

Since aluminum combustion in oxygen-containing environments predominantly produces aluminum oxide nanoparticles (with diameters less than 100 nm), estimates [7] show that the charging of such particles can be described using the OML approximation.

In this work, we restrict ourselves to the consideration of an equilibrium classical plasma. It is assumed that the temperatures of all plasma components and the neutral gas are equal to the combustion temperature in the microflame of an aluminum particle ( $T$ ).

In the OML approximation, the flux of electrons and ions onto the surface of a particle is defined by an integral  $j_{e,i} = \int v \sigma_{e,i} f_{e,i}(v) d^3v$  in which:  $f_{e,i}(v)$  is the Maxwellian velocity distribution function of charged particles,  $\sigma_{e,i}$  is the absorption cross-section of electrons or ions by the dust particle,  $\phi_s = \frac{Z_n e}{4\pi\epsilon_0 r_n}$  is the surface potential of

the particle,  $Z_n$  is the particle charge in units of the elementary charge (i.e., the charge number). For example, for thermionic emission, the integration yields:

$$j_e = -\pi \cdot r_p^2 \cdot e \cdot n_{e0} \cdot v_{Te} \cdot \begin{cases} \exp\left(-\frac{\phi_s \cdot e}{k_B T}\right), & \phi_s < 0 \\ \left(1 + \frac{\phi_s \cdot e}{k_B T}\right), & \phi_s > 0 \end{cases} \quad (3)$$

where  $n_{e0}$  is the electron concentration at a large distance from the particle ( $r \gg \lambda_{De}$ , plasma potential  $\phi_0 = 0$ ), and  $v_{Te} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m_e}\right)^{1/2}$  is the electron thermal velocity. For an

equilibrium plasma characterized by temperature  $T$ , the flux of thermoelectrons from the surface of a particle with radius  $r_n$  can be written as [4]:

$$j_T^+ = \pi r_n^2 e \cdot v_e \cdot v_T \cdot \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) \begin{cases} 1, & \phi_s < 0 \\ \left(1 + \frac{\phi_s \cdot e}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\phi_s \cdot e}{k_B T}\right), & \phi_s > 0 \end{cases} \quad (4)$$

where  $v_e = 2\left(\frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2}\right)^{3/2}$  is the effective density of electron states,  $e$  is the elementary charge, and  $W$  is the work function of the metal.

For a thermionic plasma in equilibrium,  $\phi_s > 0$ , and combining (3) and (4) gives:

$$n_{e0} = v_e \exp\left(-\frac{\phi_s e + W}{k_B T}\right) \quad (5)$$

For small particles ( $r_n < 10$  nm), the size dependence of the electron work function must be taken into account [13]:

$$W(r_n) = W + \frac{5.40}{r_n(A)} \text{ [eV]}$$

In this equation,  $r_n$  (Å) is the particle radius in angstroms. For particles with a radius larger than 100 Å, the correction to the work function  $W$  is less than 0.05 eV.

For a thermionic dusty plasma (TP) with a number concentration of particles  $n_d$ , the charge number  $Z_n$  in the OML approximation can be determined from (5), taking into account the quasi-neutrality condition  $n_{e0} = Z_n n_d$ :

$$Z_n = \frac{4\pi \epsilon_0 r_n k_B T}{e^2} \ln \frac{n_{es}}{Z_n n_d} \quad (6)$$

where  $n_{es} = v_e \exp(-W/k_B T)$  is the electron concentration near the surface of the particle.

In the general case, at high flame temperatures, not only the condensed phase but also the gas phase becomes ionized. The ionization of atoms and molecules with low ionization potential results in the formation of positively charged ions and free electrons (a classical example is alkali metal atoms). Atoms and molecules with high electron affinity capture free electrons and acquire a negative charge (e.g., Cl, I, AlO, AlO<sub>2</sub>,

O<sub>2</sub>, etc.). As a result, a complex plasma is formed, consisting of charged particles of the condensed phase, electrons, and both positive and negative gas-phase ions.

In complex plasma, the charges on the particles can be either positive ( $\phi_s > 0$ ) or negative ( $\phi_s < 0$ ). Negative charges are transferred to the particle surface by electron fluxes as described in (3), and by the total flux of all negative ions in the system:

$$j_i^- = -\pi r_n^2 e \cdot v_e \cdot e \sum_l Z_{il} n_{il}^- v_{Tl} \cdot \begin{cases} \exp\left(-\frac{\phi_s \cdot e}{k_B T}\right), & \phi_s < 0 \\ \left(1 + \frac{\phi_s \cdot e}{k_B T}\right), & \phi_s > 0 \end{cases} \quad (7)$$

The positive charge of the particle is maintained by thermionic emission (4) and the total flux of positive gas-phase ions onto the particle surface:

$$j_i^+ = \pi r_n^2 e \cdot v_e \cdot e \sum_p Z_{ip} n_{ip} v_{Tp} \cdot \begin{cases} \exp\left(-\frac{\phi_s \cdot e}{k_B T}\right), & \phi_s < 0 \\ \left(1 + \frac{\phi_s \cdot e}{k_B T}\right), & \phi_s > 0 \end{cases} \quad (8)$$

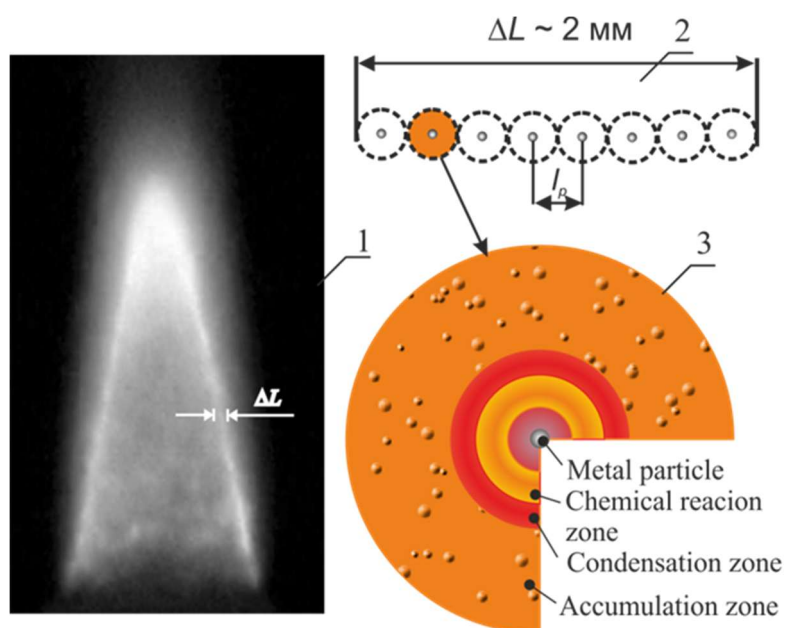
In equations (7) and (8), the subscript  $p$  refers to positive ions and  $l$  to negative ions.  $Z_{ip}$ ,  $Z_{il}$  – the charge numbers of positive ( $Z_{ip} > 0$ ) and negative ions ( $Z_{il} < 0$ ), it was assumed that the ions of the gas phase were singly ionized ( $Z_{ip} = 1$  and  $Z_{il} = -1$ )

In the steady state, the sum of all fluxes is zero, i.e., the net flux vanishes. Summing the contributions of fluxes (3), (4), (7), and (8), we obtain the expression for determining the charge of aluminum oxide particles used in this study:

$$Z_n = \frac{1}{A} \cdot \begin{cases} \ln \left[ \frac{n_{es} + \frac{1}{v_{Te}} \sum_p Z_{ip} n_{ip}^+ v_{Tp} (1 - AZ_n)}{n_e + \frac{1}{v_{Te}} \sum_l Z_{il} n_{il}^- v_{Tl}} \right], & \phi_s < 0 \\ \ln \left[ \frac{n_{es} + \frac{1}{v_{Te}} \sum_p Z_{ip} n_{ip}^+ v_{Tp} \left(\frac{1}{1 + AZ_n}\right)}{n_e + \frac{1}{v_{Te}} \sum_l Z_{il} n_{il}^- v_{Tl}} \right], & \phi_s > 0 \end{cases} = \psi(n_e, n_{il}^-, n_{ip}^+, Z_n, r_n) \quad (9)$$

For convenience, a simplified notation  $A = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 k_B T r_n}$  is introduced in equation

(9). Equation (9) was used to calculate the ionization equilibrium in the microflame of an aluminum particle. For a thermionic plasma, where the ion concentrations are zero, equation (9) reduces to equation (6) under the quasi-neutrality condition  $n_e = Z_n n_d$ . To determine particle charges in the presence of ions in the flame, equation (9) must be solved simultaneously with the Saha equations for the gas.



**Fig. 1.** Structure of the combustion zone of the flame and microflame of a metal particle: (1) laminar dust flame; (2) combustion zone; (3) microflame structure [12].

**2. Model of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticle coagulation in the microflame of an aluminum particle.** It is known that combustion of microdispersed aluminum particles in a laminar premixed or diffusion dust flame occurs within a thin reaction zone of approximately  $\Delta L = 1\text{--}2$  mm (Fig. 1) [12]. The number concentration of monodisperse spherical fuel particles in the combustion zone is determined by the mass concentration of the metal  $C_f$  and the particle radius  $r_n$ . For a mass concentration of aluminum  $C_f = 0.4$  kg/m<sup>3</sup>, particle radius  $r_n = 2.4$  μm, and temperature  $T = 3200$  K, accounting for thermal expansion, the number concentration of particles is approximately  $n_d \approx 2 \times 10^{11}$  m<sup>-3</sup>. Under these conditions, the distance between particles  $l_d \approx (n_d)^{-1/3} \approx 170$  μm is much greater than the particle size. Hence, aluminum particles burn individually. This allows the combustion zone of the dust flame to be treated as a collection of independent microflames [6,12]. The microflames are under nearly identical conditions, so the description of combustion in a particle-laden gas can be reduced to the simpler model of single-particle combustion. It is convenient to assume that the volume of each microflame corresponds to the volume per metal particle,  $V_d = 1/n_d$ .

The microflame of a burning aluminum particle has a zonal structure, consisting of the vapor-phase combustion zone, the condensation zone, and the accumulation zone for condensed metal combustion products (Fig. 1) [12].

Reliable data on the influence of electrophysical processes on the mechanism and regime of aluminum particle combustion, as well as on their burning rate, are largely lacking. At the same time, a number of studies report results indicating a noticeable effect of flame ionization on the condensation of vapor-phase or gas-phase combustion products of microdispersed aluminum particles [1, 12, 14–16]. Models of thermionic and thermal complex plasmas in the combustion zone of dust flames for such particles are discussed in detail in [12].

The model used in the present work is based on the main assumptions of the model in [12] but differs in that it accounts for the polydispersity of aluminum oxide nanoparticles.

The size distribution of aluminum oxide nanoparticles was obtained by solving a system of kinetic equations:

$$\frac{\partial N_n}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{n-1} k_{n-m,m} N_{n-m} N_m - N_n \sum_{m=1}^{\infty} k_{n,m} N_m, \quad (10)$$

where  $N_n$  is the concentration of aluminum oxide particles in the condensation zone of the microflame, consisting of  $n$  monomer units. The first sum on the right-hand side of equation (10) represents the rate of formation of particles consisting of  $n$  monomers due to the binary coagulation process  $A_{n-m} + A_m \rightarrow A_n$ . The second term accounts for the loss of particles consisting of  $n$  monomers as a result of their interaction with particles of all possible sizes.

The form of the coagulation rate constant in (10) depends on the nature of the interactions between coagulating particles. Two types of interactions are considered:

1. Electrically neutral aerosol. For the free-molecular coagulation regime, the coagulation rate constant  $k_{nm}$  for neutral particles consisting of  $n$  and  $m$  monomers is given by:

$$k_{nm} = k_0 (n^{1/3} + m^{1/3})^2 \sqrt{\frac{n+m}{n \cdot m}} \quad (11)$$

where  $k_0 = \pi \cdot r_w^2 \cdot \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \cdot m_g}}$ ,  $m_g$  is the mass of a monomer,  $r_w = (3m_g / 4\pi\rho)^{1/3}$  is the Wigner-Seitz cell radius  $\rho$  is the particle density.

2. Electrically charged particles. For charged particles, the coagulation rate constant  $k_{nm}$  has the form [10]:

$$k_{nm}^e = \begin{cases} k_{nm} \left( 1 - \frac{U}{k_B T_g} \right), & \text{sign}(Z_n) \neq \text{sign}(Z_m) \\ k_{nm} \exp\left( -\frac{U}{k_B T_g} \right), & \text{sign}(Z_n) = \text{sign}(Z_m) \end{cases} \quad (12)$$

where  $U(R_{\min}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_m Z_n e^2}{R_{\min}}$  is the electrostatic interaction energy between particles with charge numbers  $Z_n$  and  $Z_m$ ,  $R_{\min} = r_n + r_m$  is the minimum separation distance between particle centers.

We assume that the charges of the condensed-phase particles are of the same sign (either all positive or all negative), and that the charge can be treated as an average quantity. The applicability of these assumptions is discussed in [12].

Under these assumptions, the average particle charge is determined from equation (9):

$$Z_n = \Psi(n_e, n_{il}^-, n_{ip}^+, Z_n, r_n) \quad (13)$$

Under the assumption of the existence of a local thermodynamic equilibrium in the microflame, the concentration of charged components ( $n_e$ ,  $n_{ip}^+$  and  $n_{il}^-$ ) in the plasma can be estimated from the solution of  $p+l+1$  equations of the ionization equilibrium:

$$\begin{cases} \frac{n_e n_{ip}^+}{(n_{ap} - n_{ip}^+)} = \frac{2g_{ip}}{g_{ap}} v_e \exp\left(-\frac{I_p}{k_B T_g}\right) \\ \frac{n_e (n_{al} - n_{il}^-)}{n_{il}^-} = \frac{2g_{al}}{g_{il}} v_e \exp\left(-\frac{\varepsilon_l}{k_B T_g}\right) \\ n_e = \sum_p Z_{ip} n_{ip} + \sum_l Z_{il} n_{il} + \psi(n_e, n_{il}^-, n_{ip}^+, Z_n, r_n) \sum_j r_j N_j \end{cases} \quad (14)$$

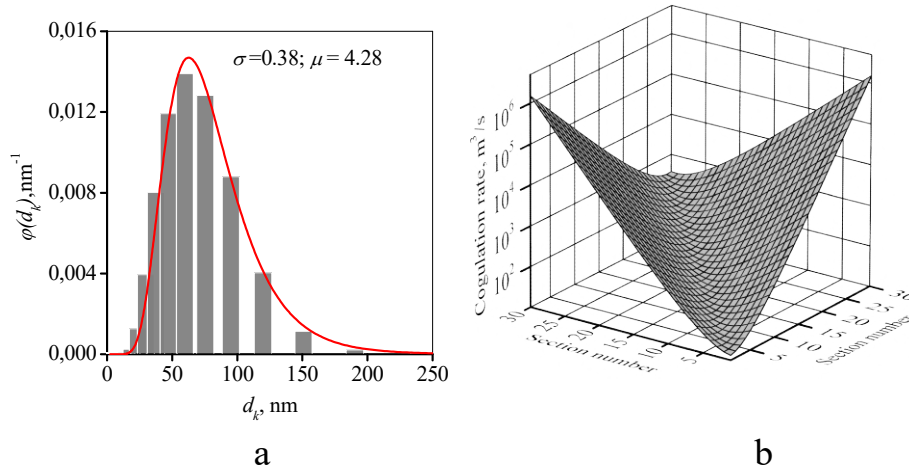
where  $n_{ap}$  – the concentration of atoms of electropositive gases ( $p = K, Cs, Li, Al, Na$ , etc.),  $n_{al}$  – the concentration of atoms of electronegative gases ( $l = Cl, I, AlO, AlO_2$ , etc.),  $n_{ip}^+$  and  $n_{il}^-$  – the concentrations of positive and negative ions,  $I_p$  and  $\varepsilon_l$  – the ionization potentials of  $p$ -atoms and the electron affinity of  $l$ -atoms,  $g_{ip}$  and  $g_{il}$  – the degrees of degeneracy for ions,  $g_{ap}$  and  $g_{al}$  – the degrees of degeneracy for atoms of the ionizing additive,  $Z_{ip}$ ,  $Z_{il}$  – the charge numbers of positive ( $Z_{ip} > 0$ ) and negative ions ( $Z_{il} < 0$ ),  $N_j$  – the concentration of  $Al_2O_3$  particles. The first  $p$  equations and the subsequent  $l$  equations of the system (5) are Saha equations for ionization of atoms of electropositive and electronegative gases, respectively. The equation of the system for the charge numbers of particles ( $Z_n$ ) and the quasi-neutrality equation complete the system of equations (14). In the calculations, it was assumed that the ions of the gas phase were singly ionized ( $Z_{ip} = 1$  and  $Z_{il} = -1$ ). The ratios of the degrees of degeneracy were taken to be unity.

**3. Solving the system of coagulation and ionization equilibrium equations.** To solve the system of kinetic equations (10), the particle size domain was divided into sections, each represented by a characteristic volume  $v_i$ . The volumes were chosen to satisfy the condition  $v_i = 2v_{i-1}$ , which allows equation (10) to be transformed into the form [17]:

$$\frac{\partial N_n}{\partial t} = N_{i-1} \sum_{m=1}^{n-2} 2^{m-n+1} k_{n-1,m} N_m + \frac{1}{2} k_{n-1,m-1} N_{n-1}^2 - N_n \sum_{m=1}^{n-1} 2^{m-n} k_{n,m} N_m - N_n \sum_{m=1}^{n_{max}} k_{n,m} N_m \quad (15)$$

It was assumed that nuclei of the same size  $n_{cr}$  are formed in the condensation zone of the microflame, and the initial condition for equation (15) was set as:  $N_i = N_0/n_{cr}$ ,  $N_i = 0$  for  $i = 2, 3, \dots, n_s$ , where  $N_0$  is the concentration of monomers and  $n_s$  is the number of sections in the particle size space. Based on test calculations, it can be stated that the initial size of the nuclei  $n_{cr}$  and the form of their size distribution do not affect the outcome of coagulation over time  $t_{coag} > \tau_b$ .

The number of sections was set to  $n_s = 30$ . The initial monomer concentration  $N_0 = N_0(T, C_{O_2})$  was determined in the approximation of an infinitely thin combustion front of aluminum vapor in oxygen [9,12].



**Fig 2.** Size distribution function of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles (a) and dependence of the coagulation rate constant on the size of the coagulating particles (b).

Debugging and testing of the algorithm for solving (15) was performed for the coagulation of an electrically neutral aerosol in the free-molecular regime. After solving equation (15), statistical analysis was carried out to determine the main moments of the size distribution: the number average diameter ( $d_{10}$ ), surface average diameter ( $d_{20}$ ), volume average diameter ( $d_{30}$ ), the mode ( $d_m$ ), and the standard deviation  $s$ . To compare the widths of the size distributions, the coefficient of variation  $Cv = \frac{s}{d_{10}} \cdot 100\%$

was calculated. Assuming a lognormal distribution of particle sizes

$$\phi(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}d\sigma} \exp\left(-\frac{(\ln d - \mu)^2}{2\sigma^2}\right),$$

the parameters of the probability density function

$$\mu = \ln\left(\frac{d_{10}^2}{\sqrt{s^2 + d_{10}^2}}\right) \text{ and } \sigma = \sqrt{\ln\left(\frac{s^2}{d_{10}^2} + 1\right)}$$

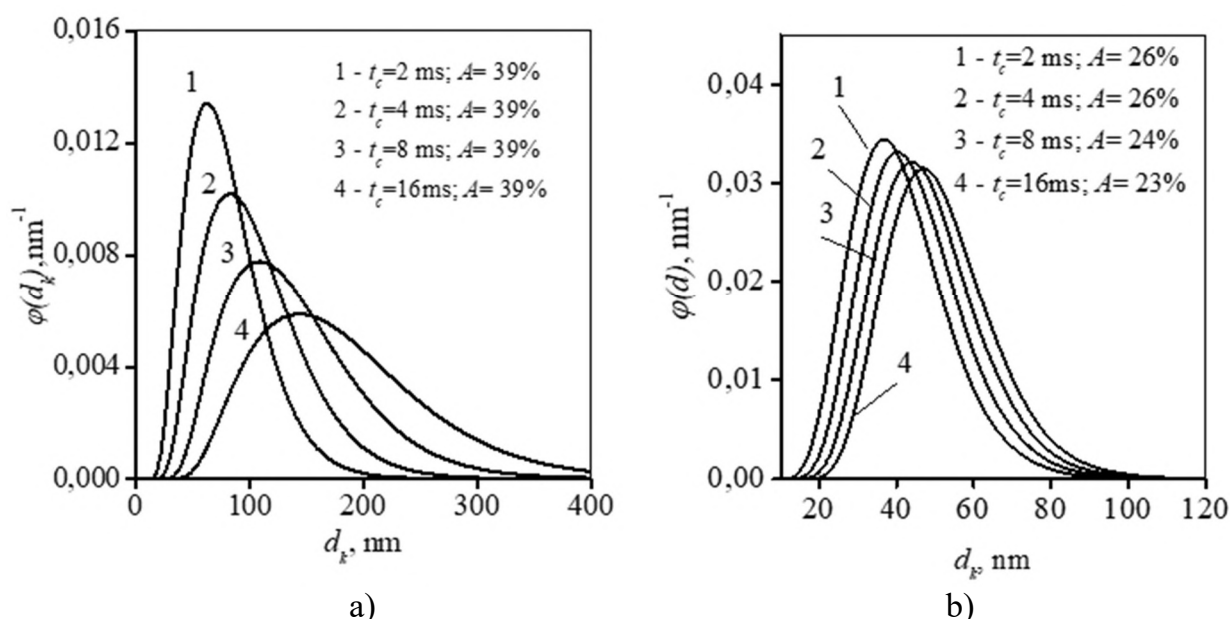
were estimated.

Figure 2a presents the solution of equation (15) with the coagulation constants from equation (11) for the combustion products of an aluminum particle ( $d_p = 4 \mu\text{m}$ ,  $t_b = 2 \text{ ms}$ ) in air ( $C_{O_2} = 0.23$ ,  $T = 3100 \text{ K}$ ) and its approximation by a lognormal distribution (solid line). In all calculations, nearly all aluminum oxide particles were distributed over 8–10 sections on the size scale.

Figure 2b shows that the coagulation rate constants ( $k_{n,m} = k_{m,n}$ ) increase sharply when particles of large and small sizes collide. This leads to rapid absorption of small particles and causes asymmetry in the size distribution function. The minimum value of the coagulation rate constant occurs at  $n = m$ , and the value of  $k_{n,n}$  increases monotonically with  $n$ .

**4. Coagulation of aluminum oxide particles in an electron–dust plasma.** The Einstein–Smoluchowski coagulation equation with rate constants of the form (11) has an analytical solution:

$$d_{30} = 3r_w (k_0 N_0 t_c)^{2/5} \tag{16}$$



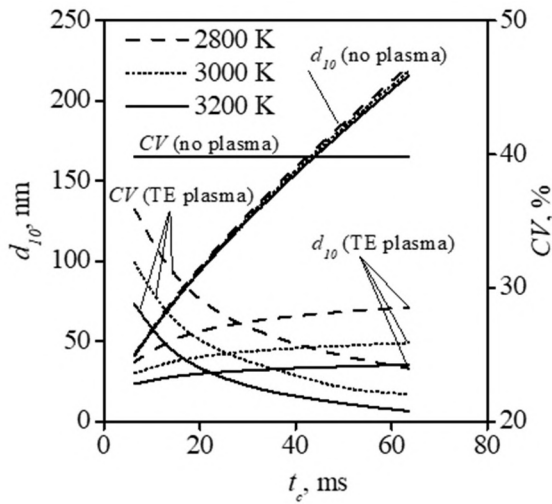
**Fig 3.** Time evolution of the size distribution function of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles for  $N_0 = 2.6 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$  and  $T = 3000 \text{ K}$ : (a) uncharged aerosol; (b) thermionic plasma.

which describes the dependence of the average cluster size on the coagulation time  $t_c$ , initial monomer concentration  $N_0$ , and the coagulation rate constant  $k$ . As seen from equation (16), these power-law dependencies are rather weak. Solving the system of equations (15) shows that in a neutral aerosol, an increase in coagulation time  $t_c$  leads to a broader size distribution function (Fig. 3a), but the coefficient of variation, which serves as a measure of aerosol polydispersity, remains unchanged ( $Cv = 39\%$ ).

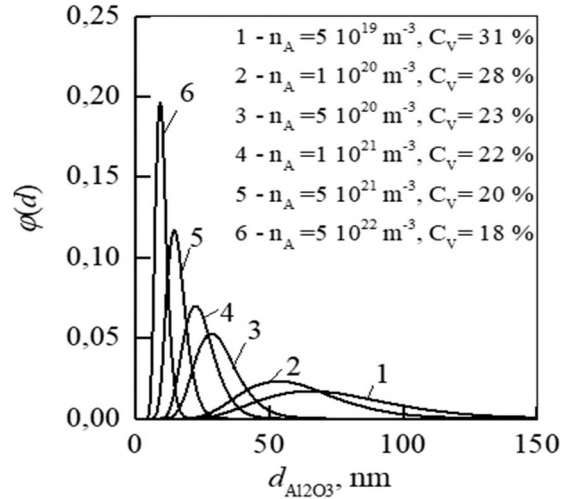
In the combustion zone of aluminum dust flames, temperatures reach 2800–3300 K. At such temperatures, nitrogen and oxygen molecules are weakly ionized. Therefore, with a low ionization potential of the metal and its oxide, a thermionic plasma (TE) is formed in the microflame, for which the quasi-neutrality condition  $n_e = Z_n N_d$  holds. The coagulation rate constants for such an aerosol are given by equation (12). The calculated size distribution functions of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles in such a plasma, depending on the coagulation time, are shown in Fig. 3b.

In the ionized aerosol, the coefficient of variation becomes significantly lower (26% compared to 39% for  $t_c = 2 \text{ ms}$ , Fig. 3b) and decreases as coagulation time increases. The particle size distribution, as in the inert aerosol case, follows a lognormal law. The particle size depends much more weakly on the coagulation time than in the neutral aerosol. This is explained by the electrostatic repulsion between particles, which slows down the coagulation rate, especially in the region of larger aerosol particle sizes.

The calculated dependence of the average size of aluminum oxide particles ( $d_{10}$ ) for ionized (TE plasma) and non-ionized (no plasma) aerosols shows a significant weakening of the dependence of the characteristic size  $d_{10}$  on coagulation time (Fig. 4). As noted earlier, for ionized aerosols, the coefficient of variation is noticeably lower than for inert aerosols and decreases with increasing coagulation time. There is also a rather strong dependence of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particle size and the coefficient of variation on the microflame temperature.



**Fig 4.** Calculated dependencies of the average size  $d_{10}$  of aluminum oxide particles and the coefficient of variation  $C_v$  for neutral (no plasma) and charged (TE-plasma) aerosols. Dashed line –  $T_g = 2800\text{ K}$ ; dotted line –  $T_g = 3000\text{ K}$ ; solid line –  $T_g = 3200\text{ K}$ .



**Fig 5.** Change in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particle size distribution function with potassium atom concentration.

In the temperature range  $T = 2800\text{--}3200\text{ K}$ , flame ionization leads to a noticeable "splitting" in the dependencies of the average particle size and the width of their size distribution function versus temperature (Fig. 4). These differences are explained by the strong temperature dependence of the coagulation rate constant (12) for a charged aerosol.

As shown in [12], for aluminum particle flames, the existence of a pure thermionic plasma is likely an idealization. This is because, at high temperatures, the microflame contains gaseous products of condensed phase evaporation—such as atomic aluminum or various gaseous suboxides—which can acquire either a positive or negative charge.

**5. Coagulation of aluminum oxide particles in electron–dust plasma with ionizing additive.** The above analysis shows that in thermionic plasma, the medium temperature has a strong effect (compared to uncharged particles) on the size distribution of aluminum oxide. As the temperature increases, a more monodisperse aerosol forms (see Fig. 3b), and the average particle size decreases. However, the ability to vary the combustion temperature of aluminum is quite limited and is determined by the physicochemical properties of aluminum and its oxides.

The conditions of ionization equilibrium in the microflame can be significantly altered by introducing atoms with low ionization potential or high electron affinity into the combustion zone [7, 11, 12]. Calculations show high effectiveness of this approach for synthesizing nearly monodisperse aluminum oxide particles with diameters down to 5–10 nanometers (Fig. 5). Calculations were performed for Al particles  $d_{10} = 5\ \mu\text{m}$ ,  $T = 3200\text{ K}$ ,  $C_{O_2} = 0.23$ . As the potassium atom concentration varied from  $5 \times 10^{19}\text{ m}^{-3}$  (below which the distribution function ceased to change) to  $5 \times 10^{22}\text{ m}^{-3}$ , the average particle size decreased from 72 nm to 9.3 nm. At the same time, the particles became

more monodisperse, as evidenced by a decrease in the coefficient of variation from 31% to 18%.

This method of increasing the dispersion of aluminum oxide nanoparticles was experimentally studied in [7, 11]. It was found that when potassium carbonate was used as the ionizing additive, the dependence of the characteristic particle size on potassium concentration exhibited a minimum. In a later work [12], this extremal behavior was confirmed for cesium and iodine atoms. For monodisperse aerosol, this effect was analyzed in detail in [7, 12]. However, a complete understanding of the extremal dependence of  $Al_2O_3$  particle size on the concentration of ionizing impurities is still lacking.

**Conclusions.** The studies conducted show that thermal ionization in the combustion zone of aluminum dust flames plays an important role in the formation of condensed aluminum combustion products. For unipolarly charged particles, electrostatic repulsion significantly slows down the coagulation rate, leading to smaller characteristic particle sizes and narrower size distribution functions compared to classical coagulation. Moreover, longer coagulation times correspond to narrower distribution functions. The spread of distribution modes for different coagulation times is also significantly smaller for charged aerosols than for uncharged ones.

Temperature in the condensation zone of the microflame becomes a significant parameter influencing the dispersion of combustion products. This feature strongly distinguishes plasma coagulation from that in uncharged aerosols and may be useful for smoke plasma diagnostics or controlling the dispersion of aluminum combustion products.

The most pronounced effect on aluminum oxide nanoparticle dispersion is achieved through flame ionization with alkali metal atoms. As the concentration of the ionizing additive increases, the particle size distribution becomes increasingly narrow, approaching a monodisperse form. The results obtained lead to the conclusion that to adequately describe the formation processes of the condensed phase of aluminum combustion products, it is necessary to account for flame thermal ionization.

## References

1. *V.E. Zarko, O.G. Glotov* Formation of Al oxide particles in combustion of aluminumized condensed systems (review) // *Sci. Technol. Energ. Mater.* 74 (6) (2013) 139–143.
2. *O. G. Glotov, V. E. Zarko* Chapter Eleven - Formation of Nanosized Products in Combustion of Metal Particles // *Energetic Nanomaterials Synthesis, Characterization, and Application*, 2016, Pages 285-321.
3. *V. A. Babuk, N. L. Budnyi* Smoke oxide particles formation at the burning surface of condensed systems // *Acta Astronautica* 158 (2019) 264–271.
4. *O.V. Karasev, A. A. Onishchuk, S. A. Khromova et al.* Formation of Metal Oxide Nanoparticles in Combustion of Titanium and Aluminum Droplets // *Combust., Expl., Shock Waves* 42 (6), 471–476 (2006).

5. *D. A. Yagodnikov and E. I. Gusachenko* Experimental Study of the Disperse Composition of Condensed Products of Aluminum-Particle Combustion in Air // *Combust., Expl., Shock Waves* 40 (2), 154–162 (2004).
6. *A. N. Zolotko, Ya. I. Vovchuk, N. I. Poletayev, A. V. Florko, and I. S. Altman.* Synthesis of Nanooxides in Two-Phase Laminar Flames // *Combust., Expl., Shock Waves* 32 (3), 262–269 (1996).
7. *A. N. Zolotko, N. I. Poletaev, and Ya. I. Vovchuk.* Gas-Disperse Synthesis of Metal Oxide Particles // *Combust., Expl., Shock Waves* 51 (2), 252–268 (2015).
8. *N. I. Poletaev, A. N. Zolotko, and Yu. A. Doroshenko* Degree of Dispersion of Metal Combustion Products in a Laminar Dust Flame // *Combust., Expl., Shock Waves* 47 (2), 153–165 (2011).
9. *N. I. Poletaev* Formation of Condensed Combustion Products in Metal Dust Flames: Nucleation Stage // *Combust., Expl., Shock Waves* 51 (3), 299–312 (2015).
10. *N. I. Poletaev* Formation of Condensed Combustion Products in Metal Dust Flames: Coagulation Stage // *Combust., Expl., Shock Waves* 51 (4), 444–456 (2015).
11. *N. I. Poletaev and Yu. A. Doroshenko* Effect of Addition of Potassium Carbonate to Aluminum Powder on the Grain Size of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Nanoparticles Formed in the Laminar Dusty Flame. // *Combust., Expl., Shock Waves* 49 (1), 26–37 (2013).
12. *Poletaev N.I., Khlebnikova M.E.* Coagulation of the Ionized Combustion Products in a Dust Flame of Aluminum Particles // *Journal of Chemistry* (2019): Article ID 4753910, 11 pages.
13. *B. M. Smirnov* Cluster Plasma // *Usp. Fiz. Nauk* 170 (5), 495–534 (2000).
14. *A. M. Savel'ev and D. A. Yagodnikov* Mechanism of Electric Charging of Aluminum Oxide Particles When Burning Solid Fuels // *Journal of Propulsion and Power*, 2022, 38:5, pp. 771–782
15. *Xiong, Y., Pratsinis, S. E., & Mastrangelo, S. V.* (1992). The effect of ionic additives on aerosol coagulation // *Journal of colloid and interface science*, 153(1), 106–117.
16. *J.A. Doroshenko, N.I. Poletaev, V.I. Vishnyakov.* Dispersion of dust sizes in the plasma of aluminum dust flame // *Phys. Plasmas* 16, 094504 (2009).
17. *M. J. Hounslow, R. L. Ryall, V. R. Marshall* A discretized population balance for nucleation, growth, and aggregation // *AIChE Journal*, V. 34, Issue 11, 1988, P. 1821-1832.

**М. І. Полетаєв**

**Вплив іонізації в пиловому полум'ї частинок алюмінію на розподіл наночастинок  $Al_2O_3$  за розмірами**

Анотація

*У цій роботі представлено результати теоретичних досліджень коагуляції як нейтрального, так і термічно іонізованого аерозолю, що утворюється в результаті згоряння мікродисперсних частинок алюмінію в пиловому полум'ї. Запропоновано математичну модель коагуляції частинок у термодисперсійній та комплексній пиловій плазмі, що включає заряджені частинки  $Al_2O_3$ , електрони та іони газової фази. Заряд наночастинок був розрахований в наближенні обертально-обмеженого руху (OML). Іонізаційна рівновага в плазмі визначалася спільним вирішенням рівнянь Саха для газової фази та рівняння зарядження частинок. Модель дозволила вивчити динаміку коагуляції наночастинок  $Al_2O_3$ . Показано, що заряд частинок суттєво впливає на характерний розмір частинок та ширину функції розподілу за розмірами. У термодисперсійній плазмі виявлено значну залежність розмірів частинок і ширини розподілу від температури. Додавання карбонату калію в полум'я зменшило середній розмір частинок  $Al_2O_3$ . Збільшення концентрації іонізуючої добавки призводить до звуження розподілу частинок за розмірами, наближаючи його до монодисперсного. Отримані результати підкреслюють важливість врахування кулонівських взаємодій в іонізованій системі для адекватного опису процесів формування конденсованої фази продуктів горіння алюмінію в пилових полум'ях.*

**Ключові слова:** *пилове полум'я, мікрополум'я, наночастинок  $Al_2O_3$ , коагуляція, розподіл частинок за розмірами, термодисперсійна плазма, комплексна плазма, заряд наночастинок.*

## ТЕПЛОМАСООБМІН

УДК 536.4

**Копійка О. К., Іванов М. О.**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

E-mail: [kopiuka@onu.edu.ua](mailto:kopiuka@onu.edu.ua)

ORCID: <sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0001-9802-2256>

<sup>2</sup> <https://orcid.org/0009-0006-1547-4067>

### **Випаровування поодиноких краплин ізопропанолу з домішками наночастинок $Al_2O_3$**

У роботі експериментально досліджено процес випаровування поодиноких крапель ізопропанолу, модифікованого домішками наночастинок оксиду алюмінію  $Al_2O_3$ , за різних початкових концентрацій наночастинок і температур навколишнього середовища. Розглянуто нанофлюїди з масовою концентрацією наночастинок 0–3,06 %, отримані за допомогою ультразвукової диспергації та стабільні протягом тривалого часу. Випаровування крапель діаметром близько 2 мм досліджувалося в умовах стаціонарного слабого потоку повітря в горизонтальній електричній печі в температурному діапазоні 370–505 К. Поточний розмір крапель визначався методом відеореєстрації з подальшою обробкою зображень.

Показано, що випаровування відбувається у дифузійному режимі та задовольняє закону  $d^2$ . Встановлено, що зі зростанням температури константа швидкості випаровування збільшується, тоді як зі збільшенням початкової концентрації наночастинок  $Al_2O_3$  вона зменшується на 15–50% порівняно з чистим ізопропанолом. Виявлено, що при концентраціях наночастинок понад 1% константа швидкості випаровування прямує до асимптотичного значення, яке зростає з підвищенням температури. За відносно низьких температур і малих концентрацій домішок спостерігається нелінійний характер температурної залежності швидкості випаровування. Отримані результати свідчать, що вміст наночастинок є додатковим керуючим параметром, який дозволяє впливати на характерні часи випаровування та формування парогазових сумішей у дисперсних системах.

**Ключові слова:** випаровування, крапля, ізопропан, наночастинок, константа випаровування.

Нанофлюїди - стабільні колоїдні суспензії наночастинок в основній рідині, це відносно нові системи, що мають велику привабливість для застосування в процесах в яких важливу роль відіграють явища тепло і масообміну, реологічні властивості систем [1-2]. Наночастинок мають значно підвищену теплопровідність і мають потенційне застосування в області теплообміну, горіння, виробництва та медицини. Актуальним є використання наночастинок в якості домішок до вуглеводневих палив, що пов'язано із можливістю впливати через зміну їх концентрації на процеси випаровування і горіння крапель цих палив [2-3].

Нанофлюїди повинні бути стійкими до випадання в осад протягом тривалого часу, стійкими до агломерації та хімічно інертними [4]. Існуючі методи виготовлення нанофлюїдів поділяють на одноступінчасті і двоступінчасті. При одноступінчатих методах нанофлюїди отримують протягом одного технологічного

циклу [4]: випаровується електронним пучком у вакуумній камері, хімічні реакції відновлення під впливом мікрохвильового випромінювання. Їх перевагою є те, що наночастинки виходять, як правило, дуже дрібні (2-20 нм). Одержувані нанофлюїди характеризуються як стабільні, а агломерація наночастинок мінімізується. Головною проблемою нанофлюїдів є агломерація, що пояснюється їх високою поверхневою активністю. Саме агломерація призводить до того, що дрібні частинки з часом все-таки випадають в осад під впливом різниці густини з базовою рідиною.

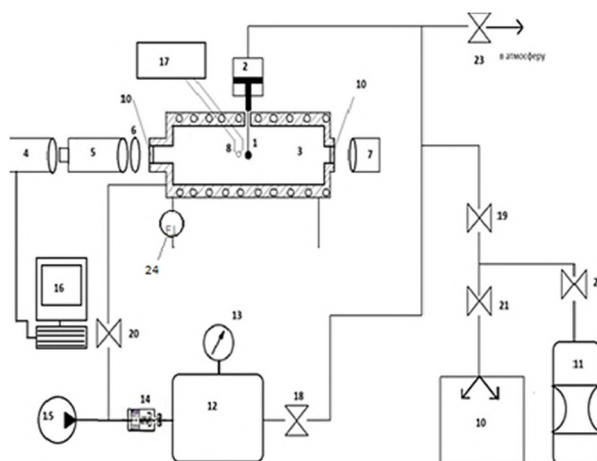
При двоступеневих методах наночастинки спочатку виробляються, а потім вносяться в рідину. Вони добре працюють для частинок з металів та їх оксидів через їх меншу схильність до агломерації.

На заключному етапі приготування нанорідин для поліпшення її рівномірності можуть додаватися хімічні дисперсанти (ПАР), або застосовуватися ультразвукова і мікрохвильова обробка [4]. Зазначені обробки змінюють поверхневу активність зважених часток і таким чином впливають на утворення кластерів. Очевидно, що при цьому змінюються і базові властивості нанорідин.

У роботі [5] вивчили вплив доданих наночасток алюмінію на характеристики випаровування крапель *n*-декану і етанолу при природній і примусовій конвекції. Для нанорідин на основі етанолу при слабкій конвекції та при трьох температурах потоку (300 К, 330 К та 380 К) випаровування підпорядковується  $d^2$ -закону. Відхилення від цього закону спостерігається при природній конвекції і температурі 300 К. Зниження швидкості випаровування складає 30% при додаванні 0.5 мас. % частинок і 50% при 2.5 мас. %. Таким чином відхилення від закону  $d^2$  більше поширено при більш високих концентраціях наночастинок і для базових рідин з більш високою температурою кипіння. Загальною рисою серед умов, для яких спостерігалось відхилення, є довгий час життя крапель.

Більш детальне описування методики випаровування крапель *n*-декана і етанолу з додавання наночастинок алюмінію діаметром 80 нм міститься у роботі [6]. Для отримання гомогенної суміші з мінімальним ступенем агломерації, частинки змішували з рідким паливом і енергійно перемішували вручну. Потім суміш обробляли ультразвуком за допомогою ультразвукового пристрою протягом 5 хв. Після обробки ультразвуком, суспензія етанолу з добавками наночастинок Al (1 мас.%) протягом 24 год не спостерігалось явного осадження. При заміні етанолу на *n*-декан суспензія була стабільною тільки протягом 20 хв, після чого спостерігалось седиментація. Додавання сорбітан-олеата підвищувала стабільність до близько 5 год. Суспензії на основі етанолу набагато стабільніше через більш високу в'язкість етанолу, а також через здатність етанолу утворювати гелеві структури навколо частинок [6, 7].

В роботі [8] досліджували випаровування сумішей метилового естеру з дизельним паливом, до яких додавали наночастинки діоксиду церію (концентрація до 2%) при 873 К та 973 К. Результати показали, що: при високій температурі низька концентрація наночастинок сприяла поглинанню тепла краплею, тим самим зменшуючи час випаровування краплі, тоді як висока концентрація наночастинок стримує випаровування крапель, тим самим збільшуючи час випаровування краплі.



**Рис. 1.** Фото і схема установки: 1 - підвіс; 2 - пневматичний подаючий пристрій з мікрогвинтами; 3 - горизонтальна піч з електричним нагрівальним елементом; 4 - відеокамера Hardity IC - 490; 5 - мікроскоп; 6 - поляризаційний фільтр; 7 - освітлювач; 8 - датчик виміру температури (хромель-алюмелева термопара); 9 - вакуумний насос; 10 - оглядові вікна; 11 - вакуумна посудина; 12 - демпферна посудина; 13 - манометр; 14 - реле тиску; 15 - компресор; 16 - комп'ютер; 17 - потенціометр; 18-23 - замочні крани, 24 - витратомір

**Метою роботи** є виявлення особливостей, які виникають при випаровуванні поодиноких краплин ізопропанолу, модифікованого домішками наночастинок  $Al_2O_3$  при різних їх початкових концентраціях та температурах навколишнього середовища.

**Експериментальна установка і методика проведення експерименту.** Основний конструктивний елемент (рис. 1) – горизонтально циліндрична електрична піч (діаметр 5 см, довжина 24 см), у верхній частині якої розташовувався отвір для введення підвісу з краплею досліджуваної речовини.

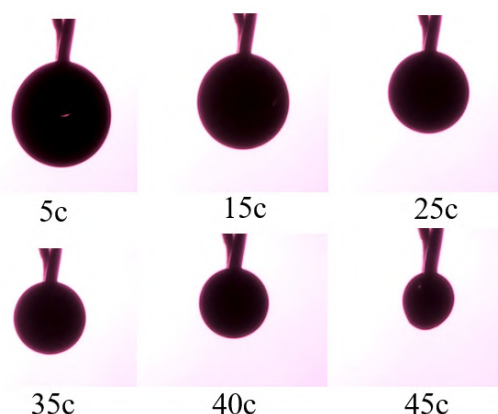
У роботі випаровували краплі ізопропілового спирту з додаванням частинок  $Al_2O_3$  діаметром 50 нм, які створювалися за допомогою ультразвукового диспергатора УЗ-диспергатора. Концентрації наночастинок 0, 0.1, 0.27, 1 та 3.06 мас. % (рис.2). Нанофлюїди були стабільними без візуального осадження протягом як мінімум 3 годин при найвищих концентраціях  $Al_2O_3$  (3.06%) та впродовж декількох днів при найнижчих концентраціях (0.1%) [24].

Експерименти проводилися в умовах слабкого струму повітря, швидкість якого дорівнює  $v = 6.6 \cdot 10^{-3}$  м/с. Крапля діаметром приблизно 2мм за допомогою скляного підвісу поміщалася на П-образний підвіс з діаметром спаю 250 мкм. Інтервал часу для введення краплі в об'єм печі не перевищував 0,5 с. Температура середовища в печі визначалася за допомогою стандартної хромель-алюмелевої термопари, розміщеної поблизу краплі.

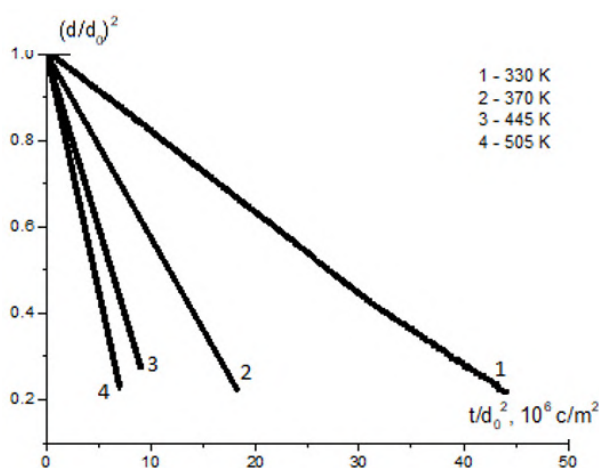
В ході експерименту, за допомогою відеозйомки фіксувався поточний розмір краплі досліджуваної суміші. Зйомка і підсвічування об'єкту проводилася через оглядові вікна з кварцевого скла у світлі, що проходить, із швидкістю 5 кадрів/с з дозволом 640×480 пікселів. На рис. 3 представлена типова кінограма процесу випару краплі ізопропілового спирту при температурі середовища  $T_{\infty} = 370$



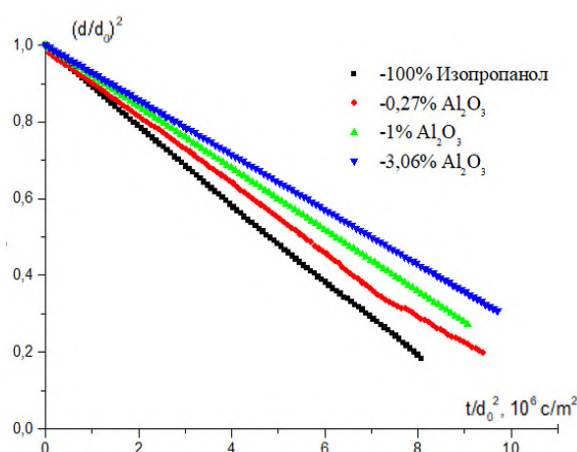
**Рис. 2.** Фото сумішей ізопропілового спирту в концентраціях 0.1, 0.27, 1 та 3.06 мас. %  $Al_2O_3$



**Рис. 3.** Кінограма процесу випаровування краплі ізопропілового спирту при температурі середовища  $T_\infty = 370K$



**Рис. 4.** Динаміка зміни розміру крапель ізопропілового спирту з домішками 1%  $Al_2O_3$  по масі при різних температурах середовища

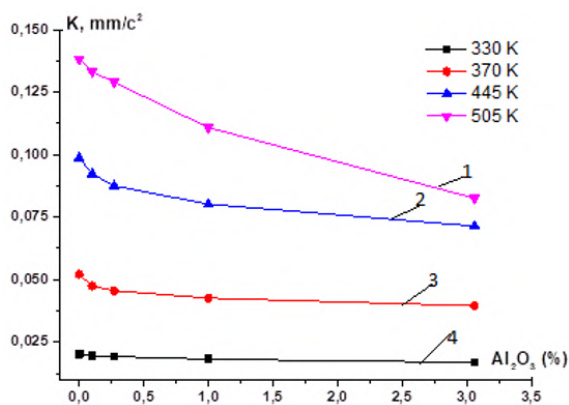


**Рис. 5.** Динаміка випаровування крапель ізопропілового спирту з домішками  $Al_2O_3$  при температурі середовища  $T_\infty = 445K$

К. Алгоритм обробки зображень допускав покадровий підрахунок сумарної кількості пікселів для вертикального перерізу краплі, що давало можливість, використовуючи умову нормування для пікселя, визначати поточне значення площі перерізу краплі і її ефективний діаметр. При цьому передбачалося, що крапля має сферичну форму (рис. 3).

**Аналіз результатів.** Результати експериментальних досліджень процесу випаровування поодиноких крапель суміші ізопропіловий спирт/nAl зручно представити у вигляді залежності квадрата діаметру краплі від часу (рис. 4-5), нормованих на квадрат початкового діаметру краплі  $(d / d_0)^2 = f(t / d_0^2)$ . На рис 4 та 5 показано характерні залежності при зміні температури навколишнього повітря і початкової концентрації наночастинок в ізопропіловому спирті.

Аналіз представлених даних показав, що процес випаровування крапель



**Рис. 6.** Залежність константи випаровування нанофлюїда від початкової концентрації наночастинок  $Al_2O_3$  при різних температурах середовища: 1) 330 К; 2) 370 К; 3) 445 К; 4) 505 К

**Таблиця 1.** Константа випаровування крапель (в  $10^{-2}$  мм<sup>2</sup>/с) з нанодомішками  $Al_2O_3$

Вміст $Al_2O_3$ , %	$T_{\infty}$ , К			
	330 К	370 К	445 К	505 К
0	2.03	5.22	9.87	13.82
0.1	1.96	4.74	9.23	13.32
0.27	1.93	4.56	8.75	12.90
1.0	1.82	4.26	8.02	11.08
3.06	1.69	3.96	7.14	8.26

модифікованого домішками наночастинок  $Al_2O_3$  відбувається в дифузійному режимі, а константа швидкості випаровування очікувано збільшується при зростанні температури. Відповідно до поставленої задачі визначалась ступінь впливу початкової концентрації наночастинок на величину константи випаровування крапель модифікованого пального.

Для більш зручного аналізу, отримана шляхом обробки представлених вище експериментальних даних, залежність констант випаровування від концентрації  $Al_2O_3$ , для досліджуваних нанорідин представлена на рис. 6 та табл.1

Як видно з аналізу цих даних, із зростанням початкової концентрації  $n/Al_2O_3$  константа випаровування асимптотично зменшується від 25% до 50% , і така тенденція збільшується із зростанням температури. Причому весь ефект спостерігається при дуже невеликій (до 3%) масовій концентрації останніх. Таким чином, можна стверджувати, що вміст наночастинок є ще одним додатковим керуючим параметром, за допомогою якого можна впливати на характерний час утворення парогазової суміші в різноманітних дисперсних системах. Можливий механізм впливу початкової концентрації нелетючих наночастинок на швидкість випаровування нанофлюїду базується на припущенні щодо зменшення питомої площі поверхні краплі з якої відбувається випаровування ізопропанолу.

Проаналізувавши данні представлені на графіках що ілюструють динаміку зміни розміру крапель ізопропілового спирту з домішками  $Al_2O_3$  при різних температурах середовища і початкових концентраціях домішок, можна констатувати більш нелінійний характер температурної залежності константи швидкості випаровування краплі на ділянці відносно низьких температур і початкових концентрацій наночастинок. Існування виявлених в експерименті особливостей випаровування індивідуальних крапель нанофлюїдів, в певній мірі, може бути пояснена різною ступеню температурної залежності співвідношення швидкостей внутрішньо крапельних процесів і випаровування рідини.

**Висновки.** Таким чином показано, що швидкість випаровування індивідуальних крапель ізопропілового спирту виявилася дещо більшою ніж для розчинів наночастинок  $Al_2O_3$  з розміром 50нм. При збільшенні початкової концентрації наночастинок, швидкість випаровування знижується від 15 до 50 % при збільшенні масової концентрації наночастинок  $Al_2O_3$  до 3% в порівнянні з чистим ізопропанолом в діапазоні досліджуваних температур середовища (370К-505К).

Визначено, що при початковій концентрації наночастинок приблизно більше за 1%, константа швидкості випаровування краплі модифікованого пального прагне до деякого асимптотичного значення, яке збільшується із зростанням температури. При відносно низьких температурах середовища (330 К) і початкових концентраціях наночастинок спостерігається нелінійний характер температурної залежності константи швидкості випаровування краплі. Одною з можливих причин появи особливостей випаровування індивідуальних крапель нанофлюїдів порівняно із базовою речовиною, є різниця за ступеню температурної залежності співвідношення швидкостей внутрішньо крапельних процесів і випаровування рідини.

#### Література:

1. *Pourhoseini S.H., Ghodrat Maryam* Experimental investigation of the effect of  $Al_2O_3$  nanoparticles as additives to B20 blended biodiesel fuel: Flame characteristics, thermal performance and pollutant emissions // *Case Studies in Thermal Engineering* 27 (2021) 101292 <https://doi.org/10.1016/j.csite.2021.101292>
2. *Junshuai Lv, Su Wang and Beibei Meng*. The Effects of Nano-Additives Added to Diesel-Biodiesel Fuel Blends on Combustion and Emission Characteristics of Diesel Engine: A Review. *Energies* 2022, 15, 1032. <https://doi.org/10.3390/en15031032>
3. *Kaushik, Y.; Verma, V.; Saxena, K.K.; Prakash, C.; Gupta, L.R.; Dixit, S.* Effect of  $Al_2O_3$  Nanoparticles on Performance and Emission Characteristics of Diesel Engine Fuelled with Diesel–Neem Biodiesel Blends. *Sustainability* 2022, 14, 7913. <https://doi.org/10.3390/su14137913>
4. *Шумчук, Н. А., & Геллер, В. З.* Influence of various factors on the thermal conductivity of nanofluids. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2014. 6(11(72), 35–40. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2014.31386>
5. *Genzhu Jiang, Jun Yan, Gang Wang, Minglu Dai, Cangsu Xu, Jigang Wang.* Effect of nanoparticles concentration on the evaporation characteristics of biodiesel // *Applied Surface Science* 492 (2019) 150–156 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.118>
6. *Murshed S., Tan S.H., Nguyen N.T.* Temperature dependence of interfacial properties and viscosity of nanofluids for droplet-based microfluidics // *J. Physics D.* – 2008. - Vol. 41, no 8. - P. 085502. DOI 10.1088/0022-3727/41/8/085502
7. *Gan Y., Qiao L.* Evaporation characteristics of fuel droplets with the addition of nanoparticles under natural and forced convections // *International Journal of Heat and Mass Transfer.* - 2011. - P. 10. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.07.003>
8. *Shin Y.J., Shen Y.H.* Preparation of coal slurry with organic solvents // *Chemosphere* 68. – 2007. – P. 389–393. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.12.049.

*Kopiyka O. K., Ivanov M. O.*

## **Evaporation of individual isopropanol droplets containing $Al_2O_3$ nanoparticle additives**

### **SUMMARY**

*This work presents an experimental study of the evaporation of individual isopropanol droplets modified with aluminum oxide ( $Al_2O_3$ ) nanoparticles at various initial nanoparticle concentrations and ambient temperatures. Nanofluids with a nanoparticle mass fraction of 0–3.06% were prepared using ultrasonic dispersion and exhibited long-term stability. Evaporation of droplets with an initial diameter of approximately 2 mm was investigated under conditions of a steady weak air flow in a horizontal electric furnace over a temperature range of 370–505 K. The instantaneous droplet size was determined using video recording followed by digital image processing.*

*It is shown that droplet evaporation occurs in the diffusion-controlled regime and follows the classical  $d^2$ -law. An increase in ambient temperature leads to an increase in the evaporation rate constant, whereas an increase in the initial concentration of  $Al_2O_3$  nanoparticles results in a reduction of the evaporation rate by 15–50% compared to pure isopropanol. It is found that at nanoparticle concentrations above approximately 1%, the evaporation rate constant approaches an asymptotic value that increases with temperature. At relatively low ambient temperatures and low nanoparticle concentrations, a nonlinear temperature dependence of the evaporation rate constant is observed. The obtained results indicate that the presence of nanoparticles acts as an additional control parameter, allowing regulation of characteristic evaporation times and vapor–gas mixture formation in dispersed systems.*

**Keywords:** *evaporation, droplet, isopropanol, nanoparticles, evaporation rate constant.*

УДК 538.9

Вергун Л. Ю.<sup>1</sup>, Британ А. В.<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра молекулярної фізики, E-mail: [liena.vergun@knu.ua](mailto:liena.vergun@knu.ua)

ORCID: <sup>1</sup> <https://orcid.org/0009-0005-6086-6548>

<sup>2</sup> <https://orcid.org/0000-0002-1754-6080>

## Вплив розчинених газів повітря на механізм передперехідного процесу в водних розчинах гідроксипропілметилцелюлози

Досліджується передперехідний процес в водному розчині гідроксипропілметилцелюлози з концентрацією 1,5 гр/л із вмістом розчинених газів повітря. Цей процес передують фазовому переходу «золь-гель». Актуальність даного дослідження пов'язана із використанням гідрогелів на основі похідних целюлози у тканинній інженерії, сучасних методах лікування пошкоджень сполучної тканини та ін. Висунуто гіпотезу, що розчинені гази повітря на стадії передперехідного процесу приймають участь при розпорядкуванні примезових водних шарів, що входять до складу гідратних оболонок навколо глобул. Для підтвердження цієї гіпотези проведено експериментальні дослідження, використовуючи наступні методики, а саме, метод випаровування краплини, визначення коефіцієнту світлопропускання та визначення густини водного розчину гідроксипропілметилцелюлози із вмістом розчинених газів повітря та дегазованого розчину. На основі отриманих експериментальних результатів було встановлено, що при наявності розчинених газів повітря у досліджених розчинах, швидкість випаровування на початковому етапі змінюється стрибкоподібно і пов'язано із збільшенням міжфазної деформації води. При аналізі коефіцієнтів світлопропускання газованого та дегазованого розчинів було встановлено, що відмінності між цими розчинами пов'язані із змінами конфігурацій ланцюгів та короточасними взаємодіями між ними. На основі отриманих температурних залежностей густини досліджуваних розчинів зроблено висновок, що наявність розчинених газів повітря впливає на зміну ступеня щільності при утворенні сітчастої структури гелю. Запропоновано моделі структури газованих та дегазованих розчинів при передперехідному процесі. Визначено молекулярний механізм передперехідного процесу в водних розчинах гідроксипропілметилцелюлози із вмістом розчинених газів повітря, який пов'язаний із зміною петлеподібних конфігурацій біополімерних ланцюгів за рахунок перерозподілу водневих зв'язків в гідратній оболонці молекул та виникненням за рахунок цих зв'язків короточасних зіркоподібних конфігурацій між окремими полімерними ланцюгами.

**Ключові слова:** гідроксипропілметилцелюлоза, випаровування, густина, коефіцієнт світлопропускання

**Вступ.** Як відомо, гідроксипропілметилцелюлоза – це водорозчинна похідна целюлози, що застосовується в фармацевтичній та харчовій промисловостях [1]. Останнім часом гідрогелі на основі похідних целюлози отримують широке застосування в тканинній інженерії [2]. Під час розробки таких гелів важливим є питання щодо визначення молекулярних механізмів в процесі переходу «золь-гель». Перехід «золь-гель» у водних розчинах гідроксипропілметилцелюлози ві-

дбувається за нагрівання розчину до температури, що перевищує 60°C [3]. В роботі було встановлено для випадку водних розчинів гідроксипропілметилцелюлоза, що процесу переходу «золь-гель» передуює передперехідний процес. Цей процес характеризується виникненням пустот в примежовому водному шарі, що оточує полімерну глобулу. Виникнення даних пустот при підвищенні температури, починаючи з 23°C зумовлює формування навколо глобули, розпорядкової водної структури, яка в подальшому сприяє розгортанню глобули і утворенню полімерної сітки.

Як відомо, молекула гідроксипропілметилцелюлози містить гідрофобні метильні групи та гідрофільні гідроксипропілові групи [4]. Для макромолекул, що містять гідрофобні групи в роботі [5] було встановлено, що наявність розчинених газів повітря у воді впливає на структуру міжфазної води, яка оточує макромолекулу. Це, в свою чергу, може впливати і на структуру біополімерної системи, що утворюється під час фазового переходу «золь-гель».

Таким чином метою даної статті було визначення молекулярних механізмів впливу розчинених у воді газів повітря на передперехідний процес у водному розчині гідроксипропілметилцелюлози .

**Матеріали, методи та результати експериментів.** Для проведення досліджень використовувався водний розчин гідроксипропілметилцелюлози (Метолоза 65SH-50, вироблена компанією Shin-Etsu Chemical) концентрації 1.5 гр/л. В експериментах використовувались два типи попередньо підготовлених розчинів.

Перший тип розчину (I тип) готувався наступним чином. Водний розчин Метолози з концентрацією 1,5 гр/л витримувався у закритій скляній посудині, яка містила повітряний прошарок, на протязі 72 годин при температурі 16-18°C. Другий тип розчину (II тип дегазований) – це водний розчин першого типу, який оброблявся ультразвуком [6] на приладі CODYSON CD-4820 з частотою 50кГц на протязі 15 хвилин. В роботі були використані наступні експериментальні методи.

**Метод випаровування краплини.** Одним із методів що дозволяють виявити вплив параметрів та характеристик дисперсних частинок на макроскопічні параметри рідинних систем, де вони містяться, є дослідження кінетики випаровування краплин даних систем [7]. В даній роботі на основі отриманих експериментальних даних із залежності площі поверхні краплини від часу в процесі її випаровування визначалась швидкість випаровування краплини досліджуваного розчину згідно з методикою, описаною в роботі [8]. На рис.1 наведено розраховану залежність швидкості випаровування  $dS/dt$  ( $S$ -площа поверхні краплі,  $t$ -час) крапель досліджуваних рідинних систем від часу. Температура в експериментальній камері дорівнювала 22-23°C.

**Визначення коефіцієнту пропускання світла.** Для дослідження змін можливих молекулярних конфігурацій [9] було експериментально визначено коефіцієнт пропускання світла ( $\tau$ ) в розчинах гідроксипропілметилцелюлози I типу

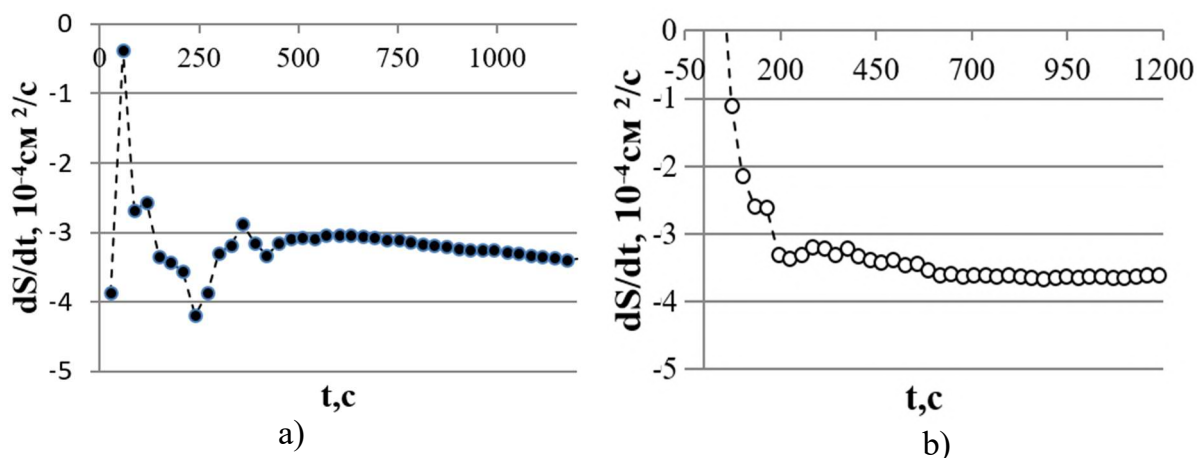
та II типу (дегазованого) в діапазоні довжин хвиль 315 ÷ 980нм. Температура в робочій комірці дорівнювала 22-23°C.

На рис.2 наведено експериментальні значення коефіцієнту пропускання в розчинах гідрооксипропілметилцелюлози I типу та II типу (дегазованого) в початковий момент (а), через 360 секунд після початку вимірювання (b) через 600 секунд після початку вимірювання (с).

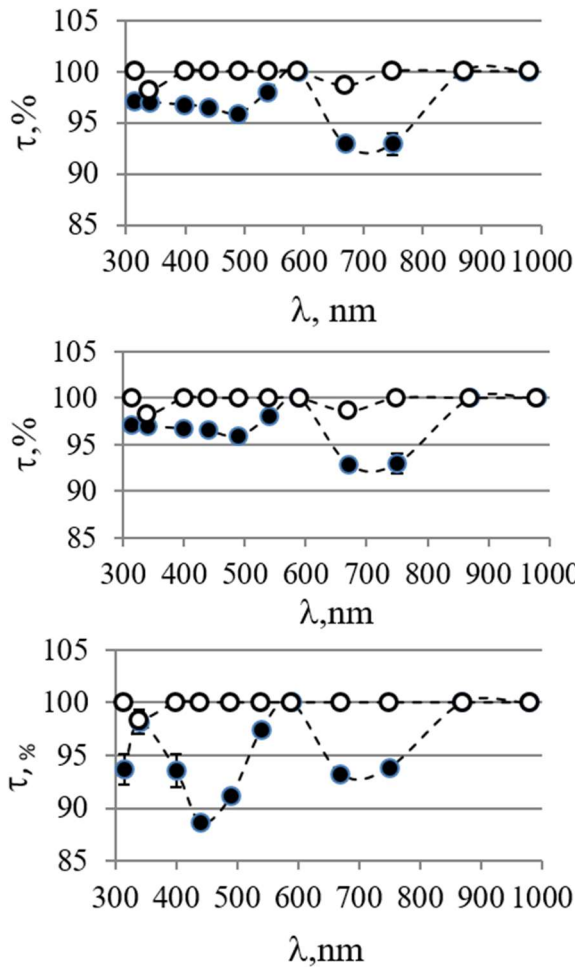
**Визначення густини.** За використанням установки для визначення густини Density meter: Anton Paar DMA 4500 M експериментально визначалася густина  $\rho$  досліджуваних водних розчинів гідрооксипропілметилцелюлози. На рис.3 наведено температурні залежності густини  $\rho$  для розчину гідрооксипропілметилцелюлози типу I та для розчину типу II (дегазованого).

**Обговорення результатів експериментів.** Як видно з рис.1 відмінності між залежностями  $dS/dt$  для розчинів гідрооксипропілметилцелюлози I типу та II типу (дегазованого) спостерігаються в інтервалі 0-600 секунд (10 хвилин), що відповідає часу формування на поверхні краплини шару з переважним вмістом молекул гідрооксипропілметилцелюлози. Відповідно до роботи [10] це пов'язано із збільшенням міжфазної деформації води.

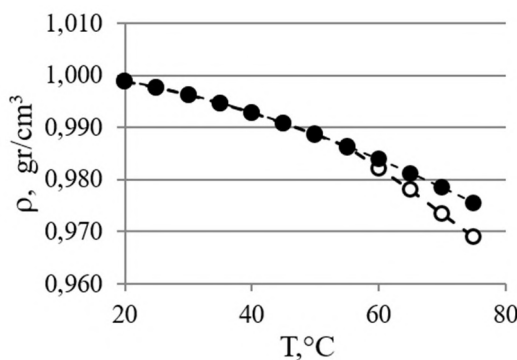
У вступі вказувалось, що за температури 23°C у водному розчині гідрооксипропілметилцелюлози має місце передперехідний процес, який передує фазовому переходу «золь-гель». Впродовж самого фазового переходу відбувається розпорядкування води у примезових водних шарах, що являють собою гідратну оболонку навколо молекул досліджуваного біополімеру. Внаслідок цього процесу відбувається розгортання глобули в лист і подальше формування агрегатів [11]. Таким чином, можна припустити, що характер залежності  $dS/dt$  на рис.1 впродовж 600 секунд аналогічний характеру утворення порожнин в гідратних оболонках молекул гідрооксипропілметилцелюлози, що були заповнені розчиненими газами повітря при охолодженні розчину від температури 70° (температура приготування розчину) до температури 18°C (температура витримки розчину



**Рис.1.** Швидкість випаровування  $dS/dt$ : а) водний розчин гідро-оксипропілметилцелюлози I типу – ●, б) розчин гідрооксипропілметилцелюлози II типу (дегазований) – ○.



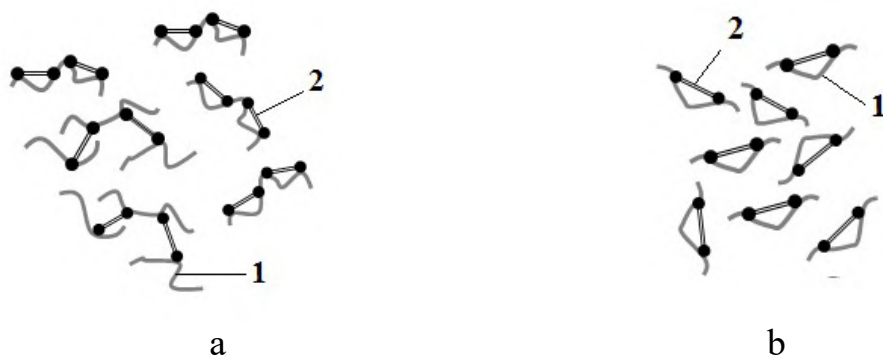
**Рис.2.** Залежність коефіцієнту пропускання  $\tau$  від довжини хвилі  $\lambda$  для розчину типу I - ● та для розчину типу II (дегазованого)- ○ : а) в початковий момент вимірювання, б) через 360 секунд після початку вимірювання с) через 600 секунд після початку вимірювання.



**Рис. 3.** Температурні залежності густини  $\rho$  розчину гідроксипро-пілметилцелюлози типу I - ● для розчину типу II (дегазованого)- ○

а протягом 72 годин). При дегазації розчину відбувається (рис.1б) розрив водневих зв'язків [12] і кінетика утворення порожнин має інший характер. Отже, відмінності між рис.1а та рис.1б, на думку авторів, пов'язані з розташуванням молекул води в прилежовому до молекули гідроксипропілметилцелюлози шарі гідратної оболонки. Як відомо [13], молекула гідроксипропілметилцелюлози може утворювати як внутрішньомолекулярні водневі зв'язки (водневі зв'язки між частинами одного і того ж ланцюга) так і зовнішньомолекулярні водневі зв'язки (водневі зв'язки між різними ланцюгами). Внутрішньомолекулярні зв'язки з полімерним ланцюгом утворюють петлеподібні конфігурації [14], а зовнішньомолекулярні – зіркоподібні конфігурації [15].

Для визначення можливих конфігураційних змін [9] був визначений коефіцієнт світлопропускання розчину (рис. 2). Як видно з рис.2(а-с) залежність  $\tau(\lambda)$  розчину, який не був попередньо оброблений ультразвуком (розчин типу I) має особливості, а саме, наявність мінімумів при 440-490 нм та 750 нм, а також збільшення глибини мінімуму, що відповідав 440-490нм при витримці розчину на протязі 600 секунд при температурі початку передперехідного процесу. Для розчину типу II (дегазованого) незначні мінімуми спостерігаються лише при 330нм (рис.2а-с) та при 670 нм (рис.2а-б), причому останній після 600 секунд відсутній. Характер залежності для розчину типу I та розчину типу II можна пояснити наступним чином.



**Рис.4.** Моделі структур розчину I типу (а) ти розчину II типу (дегазованого) (b), полімерні ланцюги яких утворюють петлеподібні та зіркоподібні конфігурації з водневими зв'язками

Як зазначено в роботі [16] при 440 нм проявляються зміни конформації ланцюга, а саме, згортання або розгортання. В свою чергу особливості при довжині хвилі 750 нм пов'язані із міжланцюговими взаємодіями між ланцюгами [17].

Порівнюючи рис.1а та рис. 2 (а-с) можна помітити, що особливості, які були спостережені в даних експериментах для розчину типу I, а саме, нелінійний характер залежності  $dS/dt$  та наявність мінімумів на залежності  $\tau(\lambda)$  пов'язані із перерозподілом водневих зв'язків як в гідратних оболонках молекул при утворенні пустот, змінюючи петлеподібні конфігурації ланцюга, для подальшого розгортання глобули [3] так і при короткочасних взаємодіях, з виникненням зіркоподібних конфігурацій між полімерними ланцюгами [1]. В дегазованому розчині, як видно з рис.1б та 2 (а-с) в основному, передперехідний процес пов'язаний з незначними змінами навколо гідратних оболонок молекул гідроксипропілметилцелюлози у зв'язку із зменшенням кількості водневих зв'язків та, як наслідок, можливості для ланцюгів змінювати петлеподібні конфігурації. Моделі структури розчину I типу ти розчину II типу, полімерні ланцюги яких утворюють петлеподібні та зіркоподібні конфігурації з водневими зв'язками схематично показано на рис.4, де 1 – полімерний ланцюг, 2 – водневий зв'язок

Наведені на рис.4 модельні структури в розчині будуть впливають також на структуру системи, що утворюється під час переходу «золь-гель». Температурні залежності густини  $\rho$  наведені на рис.3 вказують на те, що густина гелю, який утворився із водного розчину гідроксипропілметилцелюлози з вмістом розчинених газів повітря більша за густина гелю, що утворився з дегазованого розчину. Отриманий експериментальний результат пов'язаний із утворенням сітчастої структури різної щільності.

**Висновки.** Молекулярний механізм передперехідного процесу в водних розчинах гідроксипропілметилцелюлози із вмістом розчинених газів повітря пов'язаний із зміною петлеподібних конфігурацій біополімерних ланцюгів за раху-

нок перерозподілу водневих зв'язків в гідратній оболонці молекул та виникненню за рахунок цих зв'язків короточасних зіркоподібних конфігурацій між окремим полімерними ланцюгами.

При фазовому переході «золь-гель» зазначена рідинна система характеризується більшою густиною порівняно із дегазованим розчином, що свідчить про збільшення ступеня розгалуженості ланцюгів між вузлами сітки.

### Література

1. *Viride A., Wittgren B., Andersson T., Abrahamse S. et al.* Influence of Substitution Pattern on Solution Behavior of Hydroxypropyl Methylcellulose// *Biomacromolecules*. –2009. –10. –P. 522–529.
2. *Забашта Ю.Ф., Ковальчук В.І., Кончанський П., Сафарік І., Лазаренко М.М., Вергун Л.Ю., Булавін Л.А.* Ламелярно-ланцюгові гідрогелі: особливості структури// *Укр. фіз. журн.* –2023. – 68(8). – С. 538-544.
3. *Bulavin L.A., Zabashta Yu.F., Vergun L.Yu. et al.* Nanoclusters and sol–gel transition in water solutions of rigid-chain polymers//*Molecular Crystals and Liquid Crystals*. –2023. –765(1). –P.82-89.
4. *Gruber Chiaregato C., Daniel Bernardinelli O., Shavandi A., Sabadini E., Freitas Siqueira Petri D.* The effect of the molecular structure of hydroxypropyl methylcellulose on the states of water, wettability, and swelling properties of cryogels prepared with and without CaO<sub>2</sub>. *Carbohydrate// Polymers*. –2023. – 316. – P. 121029-12039.
5. *Ya-Ling Chiang, Yu-Jen Chang, Yun-Ru Chen, Ing-Shouh Hwang.* Evidence Supporting Enrichment of Dissolved Air Gases near Hydrophobic Macromolecules in Aqueous Solutions// *Langmuir*. – 2025. – 41. –P.285–291.
6. *W. Ludwig Kuhn, Jean-Yves Hihn, Bjørn Winther Solemslie, Ole Gunnar Dahlhaug.* Comparing and combining methods that enhance liquid–gas mass transfer in a batch reactor: Ultrasonic degassing, aeration by gas bubbling, and liquid agitation// *Ultrasonics Sonochemistry*. –2025. – 119. – P.107389-107400.
7. *Venkateshwar Rao Dugyala , Hisayama, Dillip K. Satapathy, Madivala G. Basavaraj.* Role of particle shape anisotropy on crack formation in drying of colloidal suspension// *Scientific Reports*. –2016. –6. –P. 30708-30715.
8. *Savenko V.S., Verbinska G.M., Bulavin L.A.* Computer simulation of evaporation process of NaCl aqueous solution// *Укр. фіз. журн.* – 2016. –61(9). –С.818-824.
9. *Nabawia A Abdel-Zaher , Manal TH Moselhey , Osiris W Guirguis.* Optical Studies of Hydroxypropyl Methylcellulose Thin Films Exposed to UV/Ozone//*Journal of Scientific and Engineering Research*. –2016. – 3(2). –P.84-96.
10. *Peng Geng, Ashish Zore , Michael R. Van De Mark .* Investigation of the Evaporation Rate of Water from Colloidal Unimolecular Polymer (CUP) Systems by Isothermal TGA// *Polymers*. –2020. –12. –С.2752-2772.
11. *Забашта Ю.Ф., Ковальчук В.І., Свечнікова О.С., Кондратенко С.В., Алексєєв С.О., Британ А.В., Вергун Л.Ю., Булавін Л.А.* Особливості утворення сітки в гелях жорстколанцюгових полімерів// *Укр. фіз. журн.* –2023. – 68(2). –С.132-137.
12. *Josue Addiel Venegas-Sanchez, Motohiro Tagaya , Takaomi Kobayashi* Effect of ultrasound on the aqueous viscosity of several water-soluble polymers// *Polymer Journal*. – 2013. –45. –P.1224–1233.
13. *Saray Perez-Robles , Claudia Carotenuto , Mario Minale.* HPMC Hydrogel Formation Mechanisms Unveiled by the Evaluation of the Activation Energy// *Polymers*. – 2022. – 14. –P.635-647.

14. Yukun Bian, Xiuli Cao, Peng Li and Nanrong Zhao. Understanding chain looping kinetics in polymer solutions: crowding effects of microviscosity and collapse// *Soft Matter*. – 2018. –14. –P.8060-8072.
15. Danel Z., Halun J., Karbowniczek P. Analytical and Numerical Investigation of Star Polymers in Confined Geometries// *Int. J. Mol. Sci.* – 2024-25(17). –P.9561-9578.
16. Jumpei Kida, Keiichi Imato, Raita Goseki, Daisuke Aoki, Masakazu Morimoto, Hideyuki Otsuka. The photoregulation of a mechanochemical polymer scission// *Nature Communications*. –2018. –9. – 3504-3510.
17. Z. Hashim, S. Alomari, W. Alghamdi, R. Altuwirqi, M. Green. Optically observed multiple inter-chain interactions in polyblend semiconducting polymer nanoparticles// *RSC.Adv.* – 2017. – 7. – P. 48308-48314.

*L. Yu. Vergun, A. V. Brytan*

**Influence of dissolved air gases on the mechanism of the pre-transition process in aqueous solutions of hydroxypropyl methyl cellulose**

*The pre-transition process in an aqueous solution of hydroxypropylmethylcellulose with a concentration of 1.5 g/l containing dissolved air gases is studied. This process precedes the "sol-gel" phase transition. The relevance of this study is associated with the use of hydrogels based on cellulose derivatives in tissue engineering, modern methods of treating connective tissue injuries, etc. It is hypothesized that dissolved air gases at the stage of the pre-transition process participate in the arrangement of boundary water layers that are part of the hydrated shells around the globules. To confirm this hypothesis, experimental studies were conducted using the following methods, namely, the droplet evaporation method, determination of the light transmission coefficient, and determination of the density of an aqueous solution of hydroxypropylmethylcellulose containing dissolved air gases and a degassed solution. Based on the experimental results obtained, it was established that in the presence of dissolved air gases in the studied solutions, the evaporation rate at the initial stage changes abruptly and is associated with an increase in the interfacial deformation of water. When analyzing the light transmission coefficients of gassed and degassed solutions, it was established that the differences between these solutions are associated with changes in chain configurations and short-term interactions between them. Based on the obtained temperature dependences of the density of the studied solutions, it was concluded that the presence of dissolved air gases affects the change in the degree of density during the formation of the gel structure. Models of the structure of gassed and degassed solutions during the pre-transition process are proposed. The molecular mechanism of the pre-transition process in aqueous solutions of hydroxypropylmethylcellulose containing dissolved air gases has been determined, which is associated with a change in the loop-like configurations of biopolymer chains due to the redistribution of hydrogen bonds in the hydrated shell of molecules and the emergence of short-term star-like configurations between individual polymer chains due to these bonds.*

**Keywords:** *hydroxypropylmethylcellulose, evaporation, density, light transmission coefficient*

УДК 681.58

**Гусейнова С. Ф., Волков О. І.**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, Одеса, Україна  
E-mail: [huseynova@stud.onu.edu.ua](mailto:huseynova@stud.onu.edu.ua)

## **Газові та люмінесцентні сенсори на основі нанокристалів широкозонних напівпровідників**

*Розроблений газовий сенсор на основі нанокристалів сульфїду цинку, що має високу чутливість до парів аміаку, етанолу та ізопропанолу при кімнатній температурі. Показано, що концентрація газу найбільше впливає на температуру сенсору.*

*Досліджено механізм чутливості люмінесцентних сенсорів на основі нанокристалів оксиду цинку та сульфїду кадмію до іонів важких металів у воді. Проведено дослідження впливу іонів важких металів на довгохвильову люмінесценцію колоїдних нанокристалів оксиду цинку. Показано, що додавання іонів кадмію та іонів перехідних металів призводить до зростання інтенсивності червоно-жовтої люмінесценції, а цинку, алюмінію і свинцю — блакитної. Запропонований механізм роботи сенсора, який пов'язаний з перерозподілом концентрації власних дефектів, що визначають довгохвильову люмінесценцію досліджуваних нанокристалів.*

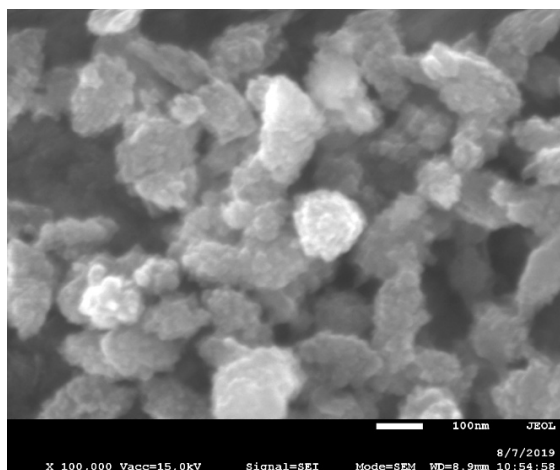
**Ключові слова:** нанокристали ZnO, CdS, колоїдний синтез, газовий сенсор, люмінесцентний сенсор

**Вступ.** Нанокристали широкозонних напівпровідників широко застосовуються в оптоелектроніці, системах біомедичної візуалізації та сенсорах [1-4].

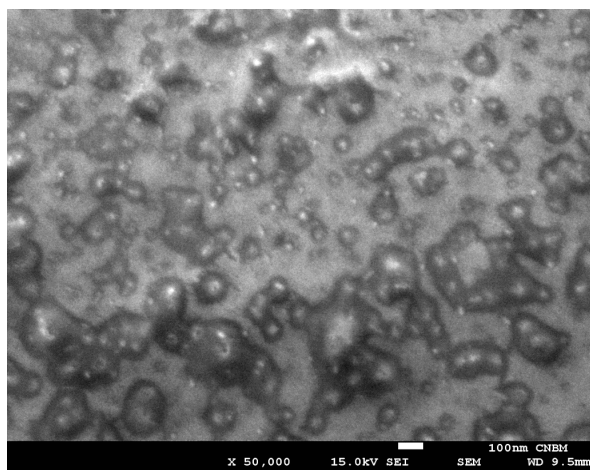
Внаслідок бойових дій щодня відбувається забруднення газами та сполуками важких металів, що є шкідливим для організму людини і навколишнього середовища. Ось чому зараз потрібна розробка дешевих та швидкодіючих сенсорів. Такими сенсорами можуть бути нанокристали сульфїду кадмію. В даній роботі представлені дослідження чутливості нанокристалів сульфїду кадмію до шкідливих газів, таких як аміак, парів етилового та ізопропілового спирту та іонів важких металів, розчинених у воді.

Метою даної роботи є визначення чутливості нанокристалів CdS та ZnO до парів аміаку, етанолу, ізопропілену та водних розчинів сполук важких металів.

**Методика експерименту.** Досліджувані в роботі газові та люмінесцентні сенсори розроблені на основі наночастинок ZnO та CdS синтезованих колоїдним методом. Досліджено фотолюмінесцентну чутливість нанокристалів, отриманих методом колоїдного синтезу. Джерелом іонів цинку виступав 10% водний розчин сульфату цинку, а джерелом іонів кисню – 10% водний розчин гідроксиду калію. Джерелом іонів кадмію виступав 10% водний розчин хлориду кадмію, а іонів сірки розчин сульфїду натрію. Водні розчини колоїдних частинок наносили на фільтровальну бумагу і висушували. Після цього наносили розчини іонів важких



**Рис. 1.** СЕМ-зображення нанокристалів ZnO без стабілізатора



**Рис. 2.** СЕМ-зображення нанокристалів CdS в стабілізаторі.

металів ( $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{Cl}_3$  і проводили дослідження фотолюмінесценції. СЕМ-зображення нанокристалів ZnO показано на рис.1.

Збудження люмінесценції зразків-люмінесцентних сенсорів в області 1.6-3.0 eV здійснювалося промисловими світлодіодами фірм Edison та Cree з енергіями квантів порядку 3.1 eV. Дослідження фотолюмінесценції проводили за допомогою монохроматора МДР-6 з двома дифракційними ґратками 1200 штр/мм. В якості приймача світлового потоку використовувався фотопомножувач ФЕУ-100.

З метою проведення електричних вимірювань при дослідженні чутливості газових сенсорів для стабілізації росту наночастинок використовували провідний полімер, який розчиняли в 646 розчиннику. В цьому ж розчиннику отримували 10% розчини хлориду кадмію та сульфід натрію до яких додавали провідний полімер, інтенсивно перемішували та проводили реакцію синтезу. Отриманий розчин наночастинок CdS наносили на підкладку з напиленими мідними контактами і висушували. СЕМ-зображення нанокристалів CdS з полімерним стабілізатором представлено на рис. 2. Як видно із представлених СЕМ-зображень, розмір наночастинок в досліджуваних зразках не перевищував 10 нм. Отримані в такий спосіб зразки CdS з контактами розташовували в камері для електрофізичних вимірювань з вакуумним насосом, яким відкачували повітря з камери. За допомогою крану в камеру напускали повітря з парами аміаку або спирту заданої концентрації та за допомогою електрометру Ц300 проводили вимірювання основних характеристик – чутливості, що являє відношення опору сенсору на повітрі ( $R_{\text{атм}}$ ) до опору в атмосфері досліджуваного газу ( $R_{\text{атм}}$ ), часу відгуку, часу відновлення, межі визначення. Будова камери дозволяла контролювати температуру зразків від кімнатної до 450 К. Вимірювання температури відбувалося за допомогою диференційної мідь-константової термопари з виводами, під'єднаними до мілівольтметра.

**Таблиця 1.** Характеристики газового сенсора на основі нанокристалів CdS

Аналізований газ, ppm	Чутливість S	Робоча температура, К	Час відгуку, сек
Аміак 100, 500 1000	3 20 30	300-400	20
Етанол 200, 500, 1000	1.5 3 5	300-400	40
Ізопропанол 200, 500, 1000	2 5 10	300-400	30

**Характеристики газового сенсора на основі нанокристалів CdS.** Дослідження характеристик газового сенсора на основі нанокристалів CdS проводилося в діапазоні температур 300 – 400 К. Встановлено, що на відміну від об'ємних кристалів та полікристалічних плівок [3] робоча температура в досліджуваному інтервалі істотно не впливає на чутливість сенсора.

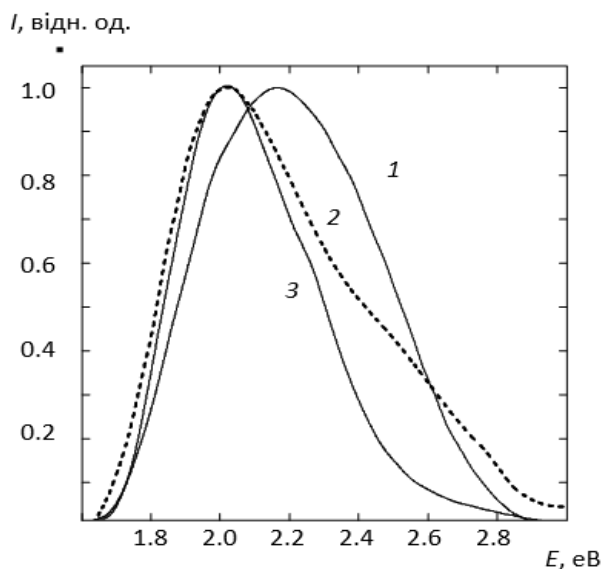
Встановлено, що основним фактором, який впливає на чутливість сенсора є концентрація газу (таблиця 1). Найнижчий поріг чутливості (100 ppm) мають пари аміаку.

Механізм чутливості сенсору до газів полягає в тому, що досліджувані в роботі гази є донорними і при адсорбції газів на поверхні нанокристалів CdS утворюються вільні електрони, що вносять додатковий внесок в провідність CdS [4].

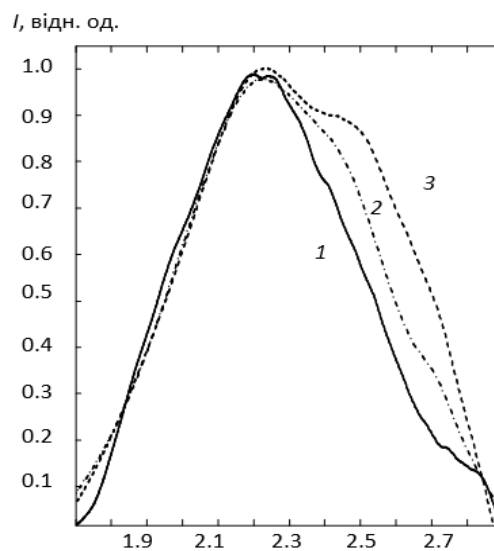
Згідно [5], збільшення чутливості та часу відгуку газових сенсорів можна досягти легуванням нанокристалів та утворенням гетероструктур.

**Люмінесцентні сенсори на основі нанокристалів ZnO та CdS.** Вибір нанокристалів ZnO та CdS в якості матеріалів для люмінесцентних сенсорів обумовлений тим, що вони володіють ефективною фотолюмінесценцією у видимій області спектру, на спектральні характеристики якої не впливає розмір частинок та температура зразка. Температурне гасіння фотолюмінесценції відбувається при температурах, більших ніж 350 К, а ефективне збудження фотолюмінесценції відбувається промисловими світлодіодами з довжиною хвилі 400 нм (3.1 eV), що масово випускаються виробниками оптоелектроніки. Попередні дослідження [6] показали, що елементарні лінії випромінювання видимої фотолюмінесценції визначаються донорно-акцепторними парами, утвореними власними дефектами.

Дослідження, проведені нами з люмінесцентними сенсорами на основі наночастинок як оксиду цинку, так і сульфїду кадмію показали однакові закономірності при взаємодії з розчинами кадмію (цинку), алюмінію, свинцю, іонів перехідних металів з концентраціями іонів до  $10^{-4}$  г/мл.



**Рис. 3.** Спектри фотолюмінесценції нанокристалів CdS(1) та нанокристалів CdS з додаванням розчинів CuCl<sub>2</sub>(2) та CoCl<sub>2</sub>(3).  $T_{вим}=300$  К



**Рис. 4.** Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO (1) та нанокристалів ZnO з додаванням розчинів PbCl<sub>2</sub> (2) та Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> (3).  $T_{вим}=300$  К.

Дослідження фотолюмінесценції показали, що при нанесенні на сенсор розчи нів іонів кадмію та перехідних елементів в спектрах фотолюмінесценції спостерігається «червоний» зсув (рис. 3), а при нанесенні розчинів іонів цинку, алюмінію та свинцю – «блакитний» (рис.4).

При ретельному аналізі спектрів встановлено, що «червоний» зсув пов'язаний із збільшенням інтенсивності лінії на 2.06 eV в нанокристалах ZnO та 2.02 eV в нанокристалах CdS. Згідно з [7] лінії випромінювання на 2.06 eV в ZnO обумовлені переходами в межах нейтральних асоціативних центрів  $(Zn_i^{+2}, O_i^{-2})^*$  з різними відстанями між донорами та акцепторами. Збільшення інтенсивності цієї лінії при додаванні розчинів іонів кадмію або іонів перехідних елементів можна пояснити тим, що їх іони витісняють атоми цинку в міжвузловини. Аналогічна картина спостерігається із зростанням інтенсивності лінії випромінювання на 2.02 eV в сульфіді кадмію, яка контролюється переходами в межах центру  $(Cd_i^+, V_{Cd}^{2-})^-$ . Відповідно, іони кадмію витісняються в міжвузловини.

«Синій» зсув при нанесенні розчинів іонів цинку, алюмінію та свинцю в сульфіді кадмію може бути пов'язаний з високоенергетичним зсувом екситонної лінії випромінювання, яка при кімнатній температурі перекривається з іншими елементарними лініями випромінювання. Зсув екситонної лінії випромінювання [8] із збільшенням ширини забороненої зони в нанокристалах CdS. Взаємодія з водним розчином іонів за відсутності стабілізатора вносить додаткову енергію, необхідну для збільшення розміру наночастинок.

В нанокристалах оксиду цинку при додаванні хлориду свинцю (рис.4) збільшується питома вага ліній блакитного 2.82 eV, 2.72 eV та 2.62 eV. Згідно попередніх досліджень [4,5], вказані лінії можуть бути обумовлені міжвузловинними

атомами цинку та кисню  $(Zn_i^0, O_i^0)^*$ . Збільшення інтенсивності цих ліній можна пояснити витісненням атомів цинку атомами свинцю та алюмінію.

**Висновки.** Результати проведених досліджень дозволили сформулювати наступні висновки:

Розроблено газовий сенсор на основі нанокристалів сульфід кадмію чутливий до парів аміаку, ізопропанолу та етанолу.

Розроблено люмінесцентний сенсор на основі колоїдних нанокристалів ZnO та CdS чутливий до концентрацій сполук іонів важких металів в воді до  $10^{-4}$  г/мл.

Запропоновані механізми роботи газових та люмінесцентних сенсорів на основі колоїдних нанокристалів оксиду цинку та сульфід кадмію.

Подальше збільшення чутливості сенсорів можливе за додаванням домішок-соактиваторів в нанокристали ZnO та CdS.

### Література:

1. Wang S.Y., Ma J.Y., Li Z.J., Su H.Q., Alkurd N.R., Zhou W.L., Wang L., Du B., Tang Y.L., Ao D.Y., Zhang S.C., Yu Q.K., Zu Xiao-Tao Surface acoustic wave ammonia sensor based on ZnO/SiO<sub>2</sub> composite film. J. Hazard. Mater. - 2015. V. 285 P. 368-375.
2. Korniyushchenko A. S., Natalich V. V. and Perekrestov V. I. Formation, Structural, Morphological Characteristics and Sensor Properties of ZnO/CuO // Nanosystems, Metallofiz. Noveishie Tekhnol.-2019. - V. 41, No. 7. - P.953—963.
3. Бугайова М., Коваль В. М., Лазаренко В. Й. Газові сенсори на основі оксиду цинку (огляд) / [та ін.] // СЕМСТ. – 2005. – №3. – С. 34 – 42.
4. Prokopenko S.L., Gunja, G.M. Makhno S.M., Gorbyk P.P. Room-temperature NH<sub>3</sub> Gas Sensors Based on Heterostructures PbS/CdS // Chemistry, Physics and Technology of Surface. 2017. V. 8. N 1. P. 98-103
5. Птащенко О.О., Птащенко Ф.О., Гільмутдінова В.Р. Вплив поверхневого легування на характеристики р-п - переходів на основі GaAs як газових сенсорів//СЕМСТ. – 2013. – Т.10, №1. – С. 114-123.
6. Ніцук Ю.А., Гусейнова С.Ф., Мамоїленко Є.О., Лепіх Я.І., Ваксман Ю.Ф. Природа фотолюмінесценції колоїдних нанокристалів оксиду цинку//СЕМСТ. – 2023. – Т.20 №4., С.19.-26.
7. Nitsuk Yu.A., Salmanov V.M., Ibragimov G.B., Guseinov A.G., Mamedov R.M., Huseynova S.F. Photoluminescence of Zinc Oxide Nanocrystals Obtained by chemical Method// AJP Fizika. – 2025. - V. 31, N.2. - P. 23-25.
8. Korbutyak D.V., Tokarev S.V., Budzulyak S.I., Kuryk A.O., Kladko V.P., Polishchuk Yu.O., Shevchuk O.M., Ilchuk H.A., Tokarev V.S. Оптичні та структурно-дефектні властивості нанокристалів CdS:Zn та CdS:Cu//Phys. Chem. Sol. St., 14 (1), 222 (2013).

*S. F. Huseynova, O. I. Volkov*

**Gas and luminescent sensors based on wide-bandgap semiconductors  
nanocrystals**

SUMMARY

*A gas sensor based on zinc sulfide nanocrystals has been developed, which has high sensitivity to ammonia, ethanol and isopropanol vapors at room temperature. It has been shown that the gas concentration has the greatest effect on the sensor temperature.*

*The mechanism of sensitivity of luminescent sensors based on zinc oxide and cadmium sulfide nanocrystals to heavy metal ions in water has been studied. The effect of heavy metal ions on the long-wave luminescence of colloidal zinc oxide nanocrystals has been studied. It has been shown that the addition of cadmium ions and transition metal ions leads to an increase in the intensity of red-yellow luminescence, and zinc, aluminum and lead — to blue. The mechanism of operation of the sensor is proposed, which is associated with the redistribution of the concentration of intrinsic defects that determine the long-wave luminescence of the studied nanocrystals.*

**Keywords:** *ZnO nanocrystals, CdS, colloidal synthesis, gas sensor, luminescent sensor*

## ГАЗОДИНАМІКА

УДК 539.16

**Герасимов О. І., Курятников В. В.**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

E-mail: [kuryatnikov1@ukr.net](mailto:kuryatnikov1@ukr.net)

ORCID: <sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0003-2999-9834>

<sup>2</sup> <https://orcid.org/0000-0003-3886-4018>

### **Верифікація моделей динаміки масообмінних процесів в апаратах з вільною міжфазною границею сучасних технологій очищення повітря**

*Застосування методів фізичного і математичного моделювання дозволяють глибше зрозуміти масообмінні процеси та оптимізувати роботу технологічного обладнання очищення повітря. Одним із перспективних напрямів очищення атмосферного повітря від шкідливих газоподібних і дисперсних домішок є використання апаратів з вільною міжфазною границею, які дозволяють забезпечити максимальну площу контакту фаз та забезпечують інтенсивний масообмін між газовою та рідинною фазами.*

*В залежності від виду забруднення масообмін може відбуватися у дисперсних і суцільних фазах, які за своїм характером можуть бути однорідними або неоднорідними із рисами фрактальних об'єктів.*

*Мета дослідження: верифікація фізичних моделей механізмів масообмінних процесів в технологічних апаратах з вільною міжфазною границею, призначених для очищення забрудненого повітря від шкідливих газоподібних і дисперсних компонентів, з урахуванням неоднорідності, фрактальних особливостей можливих об'єктів дослідження. Приклад таких об'єктів — хмароподібне повітря у вигляді туману з дрібнодисперсних крапель конденсованого аміаку або сірчаної чи азотної кислоти, при очищенні якого відбуваються теплообмінні та гідродинамічні процеси.*

*Сформульовані і представлені фізичні моделі процесу абсорбційного очищення газів з урахуванням змін концентрації газу по висоті абсорбційного апарату. Відповідно запропонованим фізичним моделям розроблені математичні моделі диференціальних рівнянь масообміну, які потребують використання системи прямокутних координат Декарта, або циліндричної системи координат. Основу чисельної моделі складає рівняння конвективної дифузії.*

*Температурні зміни можуть суттєво впливати (нагрівання при розчиненні газів) на якість очистки газів. Одним із засобів протидії цим явищам може бути охолодження абсорбційного апарату за рахунок природної конвекції шляхом збільшення його зовнішньої поверхні, можливо шляхом зменшення його діаметру. При тій самій витраті повітря і швидкості потоків зменшення діаметру апарату має відповідати збільшенню кількості паралельно з'єднаних аналогічних секцій («тарілок»). Схема розташування цих секцій перетворюється у комбінацію послідовних та паралельних з'єднань одиничних елементів абсорбції.*

*Розглянута фрактальна модель дифузії в дисперсній системі частинок або крапель у забрудненому повітрі дозволяє описати різні режими процесу переносу від нормальної дифузії до супердифузії (майже каналювання) за допомогою одного єдиного структурного параметра.*

*Показано, що верифікація простих фізичних моделей дозволяє передбачати шляхом порівняння швидкостей масообміну з швидкістю потоків повітря та абсорбенту, який*

*режим масообміну можна очікувати. Прості співвідношення та залежності, які отримані таким методом цілком аналітично, надали можливість швидко проводити оцінки регулюючих фізичних факторів, режимів проходження фізичних процесів та розраховувати параметрів конструювання апаратів очищення повітря.*

**Ключові слова:** абсорбція, апарати з вільною міжфазною границею, масообмін, моделювання, технології очищення повітря, фрактальна дифузія.

**Вступ.** Апарати і системи очищення повітря мають відповідати сучасним вимогам технологій захисту навколишнього середовища та енергозбереження. Одним із шляхів підвищення їхньої ефективності є удосконалення методів фізичного і математичного моделювання, що дозволяє оптимізувати конструкцію і роботу технологічного обладнання ще на етапі проектування.

Очищення повітря від аерозольних частинок і газових домішок є нагальною проблемою у багатьох промислових галузях, таких як хімічна та будівельна індустрії, нафтогазова промисловість, теплоенергетика. Одним із перспективних напрямів розробки та впровадження ефективних методів очищення атмосферного повітря від шкідливих газоподібних і дисперсних домішок є використання апаратів з вільною міжфазною границею, які дозволяють забезпечити максимальну площу контакту фаз та забезпечують інтенсивний масообмін між газовою та рідинною фазами.

В залежності від виду забруднення масообмін може відбуватися у дисперсних і суцільних фазах, які за своїм характером можуть бути однорідними або неоднорідними із рисами фрактальних об'єктів. Зазначимо, що відомі моделі абсорбційних процесів і абсорбційних апаратів можна використовувати для розрахунків тільки в окремих випадках, так як внаслідок багатьох факторів, зокрема фрактальності турбулентних двофазних потоків практично неможливо визначити в них поверхню контакту фаз, а значить і розподіл концентрацій у фазах та інші параметри, необхідні для розрахунків апаратів.

Підвищення ефективності апаратів очищення повітря, а значить і покращення екологічної безпеки промислових підприємств, може відбуватися завдяки створенню науково обґрунтованих методів моделювання та розрахунку технологічного обладнання. Режим процесу очищення потребує оперативного налаштування в залежності від виду і кількості забруднюючої домішки, здатності її розчинятися, виділяти теплоту при своєму розчиненні і змінювати швидкість свого розчинення при нагріванні.

Мета дослідження: оптимізація схеми очищення повітря шляхом створення і верифікації фізичних моделей апаратів з вільною міжфазною границею з урахуванням фрактальних особливостей можливих об'єктів очищення (хмароподібне повітря у вигляді туману з дрібнодисперсних крапель конденсованого аміаку або сірчаної чи азотної кислоти), теплообміну (виділення теплоти при розчиненні і вплив температурних змін, включаючи зміни кліматичного або сезонного походження), з урахуванням гідродинаміки в таких системах. Це зрештою має забезпечити підвищення ефективності технологій очищення повітря шляхом оптимізації їх функціонування. Для досягнення мети ставилися задачі:

- провести фізичне моделювання з урахуванням граничних умов, фрактальних особливостей можливих об'єктів дослідження, характеристик забруднюючих речовин і механізмів масообміну в апаратах абсорбції;
- виконати інженерні розрахунки параметрів апарата на основі вибраної моделі;
- провести верифікацію моделей шляхом порівняння розрахункових даних типових моделей між собою і з даними експерименту.

Практичне значення: фізичне моделювання масообміну на межі поділу фаз, дозволяє оптимізувати параметри роботи апаратів ще на етапі проектування. У цьому контексті важливо враховувати специфічні умови контакту фаз в апаратах, де існує вільна міжфазна поверхня, гідродинамічні характеристики цих апаратів, пов'язаних з їх геометрією, вплив турбулентності та характеру обтікання крапель та плівки рідини, гідравлічного опору тощо.

Це дозволяє удосконалити конструкції апаратів очищення повітря і, зрештою, підвищити ефективність процесів очищення повітря та зменшити енерговитрати.

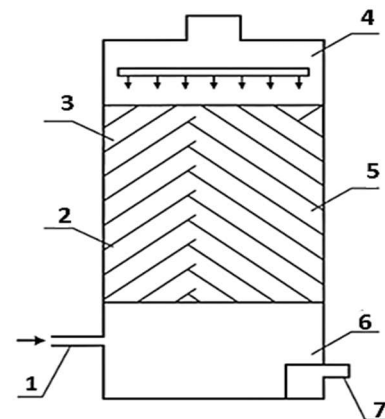
**1. Масообмін у системах із вільною границею розділу фаз.** До процесів із вільною межею розділу відносяться: абсорбція, адсорбція, десорбція, перегонка, ректифікація, рідинна екстракція тощо.

Абсорбцію, як найпоширеніший процес очищення газових сумішей у багатьох галузях промисловості широко застосовують для очищення викидів від аміаку, парів соляної, сірчаної кислот, сірководню та інших сірчистих сполук, цінних сполук, органічних речовин (фенолу, формальдегіду та інші) [1-3].

Схема апарата з вільною міжфазною границею відіграє ключову роль у забезпеченні ефективного масообміну між газовою та рідиною фазами [4-7].

На рис. 1 приведена функціональна схема абсорбера. Конструктивно обраний апарат являє собою масообмінний пристрій вертикального типу, в якому забруднене повітря подається знизу апарата через вхідний патрубок. Зверху надходить рідина-абсорбент, що розподіляється по зрошувачах (перфоровані трубки або форсунки). Поглинач у вигляді рідини стікає тонкою плівкою по вертикальних поверхнях плівкоутворювальних пластин, формуючи стабільну тонку плівку. Забруднене повітря рухається назустріч знизу доверху. Це так звана схема абсорбції при протитечії потоків.

Забруднене повітря подається знизу апарата через вхідний патрубок. Зверху надходить



**Рис.1.** Функціональна схема апарата з вільною міжфазною границею у випадку протитечії фаз: 1 - патрубок входу забрудненого газу, 2, 3 - плівкоутворювальні пластини, 4 - зрошувальна система, 5 - плівка рідини (абсорбенту), 6 - збірник рідини (дренаж), 7 – патрубок виходу рідини.

рідина-абсорбент, що розподіляється по зрошувачах (перфоровані трубки або форсунки). Газ омиває плівку знизу вгору, і забруднюючі речовини поглинаються в рідину.

Очищене повітря виходить з верхньої частини апарата через вихідний патрубок. Абсорбент збирається в низу апарата у приймальному резервуарі – далі він може бути утилізований або поданий повторно насосом.

**Конвективна дифузія.** Математичне моделювання процесу масообміну у апаратах з вільною міжфазною границею є критично важливим етапом, що дозволяє здійснювати оптимізацію без проведення великої кількості натурних експериментів. Задача моделювання полягає в описі поведінки масообмінної системи з урахуванням фізико-хімічних параметрів, геометрії апарата та гідродинаміки фаз [8].

Для опису динаміки масообміну у системі «газ-рідина» з вільною міжфазною границею необхідно сформулювати математичне рівняння, яке включає баланс маси, рівняння переносу речовини, а також граничні умови, що описують фізичну суть процесу [9, 10].

Фізичний закон динаміки масообміну описується рівнянням балансу речовини [10]. Для газової фази воно має вигляд:

$$\nabla \cdot (-D_g \nabla c_g + \vec{u}_g c_g) + I = \frac{\partial c_g}{\partial t} \quad (1)$$

де  $D_g$  – коефіцієнт дифузії у газі ( $\text{м}^2/\text{с}$ ),  $\vec{u}_g$  – вектор швидкості газового потоку ( $\text{м}/\text{с}$ ),  $c_g$  – концентрація речовини в газовій фазі ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ),  $I$  – функція джерела.

Найпростіший випадок одновимірного режиму описується конвективно-дифузійним рівнянням:

$$-D_g \cdot \frac{\partial^2 c_g}{\partial x^2} + u \frac{\partial c_g}{\partial x} = \frac{\partial c_g}{\partial t} \quad (2)$$

Ефективність масообміну між газовою та рідинною фазами у системах з вільною міжфазною границею залежить від широкого спектра гідродинамічних, фізико-хімічних і конструктивних параметрів. Їхнє коректне урахування є критичним під час моделювання процесу, вибору типу апарата та інженерного розрахунку.

**Граничні умови та припущення.** Граничні умови для газової фази: вхідна межа ( $x = 0$ ) - на вході в апарат газова фаза має відому концентрацію забруднювача  $Y_H$ . Вихідна межа ( $x = h$ ) – на виході вважаємо, що немає додаткового масообміну або джерел, тобто:

$$\left. \frac{\partial c_g}{\partial x} \right|_{x=h} = 0$$

Рівноважна умова (ідеальна абсорбція):  $c_{g,\text{пов}} = m \cdot c_{l,\text{пов}}$

де  $m$  – коефіцієнт розподілу (константа рівноваги за законом Генрі).

Масовий потік речовини, що переходить з газу в рідину, визначається як:

$$j = \beta \cdot A \cdot (C_g - C_g^*),$$

де  $\beta$  – коефіцієнт масовіддачі ( $\text{м}/\text{с}$ ),  $A$  – активна площа поверхні обміну ( $\text{м}^2$ );  $C_g$ ,  $C_g^*$  – концентрації газової домішки у газі і (\*) – на поверхні рідини.

У моделюванні фізичних процесів неможливо врахувати абсолютно всі фактори, тому приймаються спрощення, які дають змогу сформулювати розв'язувану задачу. Прийняті припущення про незалежність від координат властивостей середовища - коефіцієнтів дифузії, густини, в'язкості. Відсутні внутрішні джерела або стоки речовини в газі. У газовій фазі не відбувається хімічних реакцій або утворення речовини. Тому  $I = 0$ .

Розв'язок рівняння конвективної дифузії. Рівняння конвективної дифузії в формі (1) має цілу низку часткових розв'язків, які відповідають власним початковим умовам [8-10]. Фундаментальний розв'язок рівняння (2) має вигляд [9]

$$C(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x-ut)^2}{4Dt}\right). \quad (3)$$

Використаємо граничні умови, коли на вході в абсорбційний апарат концентрація забруднюючого газу дорівнює максимальній  $C(x=0) = C_0$ . Тоді можна записати

$$\frac{C(x, t)}{C_0} = \frac{\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \cdot \exp\left(\frac{xut}{2Dt}\right) \cdot \exp\left(-\frac{bt}{2}\right)}{\exp\left(-\frac{bt}{2}\right)} = \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \cdot \exp\left(\frac{xut}{2Dt}\right)$$

З приводу того, що забруднений газ рівномірно із швидкістю  $u$  рухається уздовж каналу, пов'яжемо координату  $x$  з часом  $t$ , прив'язуючи його до початку координат. Враховуємо, що потік, протилежний за знаком осі  $x$ . Тобто, вважаємо, що  $x = -u \cdot t$ . Тоді останній вираз можна записати

$$\frac{C(x, t)}{C_0} = \exp\left(-\frac{bt}{2}\right) \cdot \exp(-bt) = \exp\left(-\frac{3bt}{2}\right)$$

де  $b = \frac{u^2}{2D}, c^{-1}$  (4)

Проаналізуємо введений нами параметр  $b$ . Якщо коефіцієнт дифузії газів брати рівним  $10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с, то при швидкості  $u = 0.1$  м/с концентрація забруднюючого газу зменшиться у  $e = 2.7$  рази на відстані  $x$ , яку знайдемо із співвідношення

$$\frac{3bt}{2} = 1, \quad \text{або} \quad \frac{u^2}{2D} = \frac{2}{3t},$$

Звідси

$$\frac{u^2}{2D} = \frac{2u}{3x}$$

можна знайти і оцінити характерні розміри елементів масообмінного апарату  $x$  при заданих значеннях коефіцієнту дифузії  $D$  і швидкості газового потоку.

Фізичною суттю абсорбції є розчинення газу в рідині, яке відбувається з виділенням тепла та зі зменшенням об'єму.

Відповідно до принципу Ле Шательє при підвищенні температури їх розчинність знижується.

При збільшенні температури від 0 °С до 20 °С розчинність CO<sub>2</sub> та NH<sub>3</sub> зменшується приблизно у 2 рази. Так, за довідковими даними [11,12], аміак при температурі 0 °С має розчинність 1176 л у 1 л води за 760 мм рт.ст., а при температурі 20 °С його розчинність складає вже 702 нормальних літрів на 1 літр води, а розчинність CO<sub>2</sub> зменшується відповідно від 1.71 до 0.88 нормальних літрів на 1 літр води.

**Рівняння рівноваги в кінетиці абсорбції.** У абсорбційних процесах кінетика розчинення газів в рідині керується законами Генрі і Рауля, а динаміка руху фаз – рівнянням конвективної дифузії. У стані рівноваги двофазної трикомпонентної системи за умови сталості температури і загального тиску залежність між концентраціями розподіленого в газовій і рідкій фазах компонента описується законом Генрі, згідно з яким парціальний тиск компонента А газової суміші над рідиною пропорційний його мольній концентрації в рідині [1- 7]:

$$p_A^* = E_A \cdot x_A$$

або розчинність газу в рідині за даної температури пропорційна його парціальному тиску над рідиною:

$$x_A^* = \frac{p_A}{p_A^*}$$

де  $E_A$  – коефіцієнт Генрі;  $p_A^*$  – парціальний тиск поглиненого газу, що перебуває в рівновазі з рідиною концентрації  $x_A$ ;  $x_A^*$  – концентрація газу в рідині, рівноважна з газовою фазою, в якій парціальний тиск поглиненого компонента дорівнює  $p_A$ .

Залежність між рівноважними складами газової та рідкої фаз можна одержати на основі сумісного використання законів Генрі й Дальтона:

$$p_A = P \cdot y_A$$

У відносних концентраціях  $X$  і  $Y$  вираз рівноважної залежності набирає вигляду

де  $m_A$  – константа рівноваги для поглиненої речовини А у газі та рідині  $m_A = E_A/P$ .

Зв'язок між відносними  $X, Y$  концентраціями та масовими або молярними

$$X = \frac{x}{1-x}, \quad Y = \frac{y}{1-y}$$

Рівняння (5) описують лінію рівноваги. Вони показують, що за постійних температури й тиску рівноважна залежність для системи «газ – рідина» виражається прямою лінією, що проходить через початок координат і має кут нахилу, тангенс якого дорівнює константі рівноваги  $m_A$ .

Зазвичай процеси розчинення газів у рідинах супроводжуються виділенням теплоти розчинення. Це призводить до підвищення температури абсорбенту, від якої залежать і коефіцієнти Генрі. В результаті лінія рівноваги може трохи відхилитися від прямолінійності.

**Рівняння робочих ліній.** Робочі лінії концентрацій характеризують склад фаз у масообмінному процесі. Вони будуються за принципом матеріального балансу.

Рівняння матеріального балансу

$$G \cdot y - L \cdot x = const, \tag{6}$$

де  $G, L$  — втрати фаз (газової та рідинної);  $x, y$  – концентрації компонентів.

При малій зміні величин  $G$  і  $L$  за висотою апарату концентрації  $x$  і  $y$  пов'язані між собою рівнянням

$$y = y_1 + (L/G)(x - x_2) = y_2 + (L/G)(x - x_1). \tag{7}$$

Співвідношення (7) є рівнянням робочої лінії безперервного масообмінного процесу. Воно виражає зв'язок складів взаємодіючих фаз у довільному перерізі апарату. Якщо  $L/G$  у процесі не змінюється, то робоча лінія пряма. Якщо  $L/G$  змінюється, то робоча лінія відхиляється від прямої. Рівняння (7) – це рівняння робочої лінії безперервного протиточного процесу, рівняння для прямого процесу аналогічне по формі і відрізняється знаком перед величиною  $(L/G)$ .

**Рушійна сила абсорбційних процесів** залежить від співвідношення між хімічними потенціалами фаз, що на практиці задля спрощення замінюється різницею робочих і рівноважних концентрацій [1-7].

Робочі і рівноважні концентрації (за даних умов температури і тиску) можна виразити через концентрації  $y$  і  $y^*$  фази  $\Phi_y$ , а також  $x$  і  $x^*$  для фази  $\Phi_x$ .

Рушійну силу можна тоді виразити так: в концентраціях фази  $\Phi_y$  різниця концентрацій

$$\Delta y = y - y^* \text{ (при } y > y^*) \text{ або } \Delta y = y^* - y \text{ (при } y < y^*),$$

а в концентраціях фази  $\Phi_x$  різниця концентрацій

$$\Delta x = x - x^* \text{ або } \Delta x = x^* - x.$$

Так як різниця концентрацій може відрізнитися на початку і в кінці процесу, то користуються середнім арифметичним при малих відхиленнях або середнім логарифмічним значеннями рушійної сили.

Розрахунки процесу очищення повітря можна проводити двома способами.

Перший спосіб – розрахунки масообміну при безперервному контакті фаз.

Другий спосіб – це використання для розрахунків масообміну окремих елементів [4-7] (секцій, сегментів або так званих «тарілок»). Відмінною особливістю «тарілчастих» апаратів у порівнянні з апаратами з безперервним контактом фаз є дискретність контакту фаз між окремими елементами («тарілками»). І тут розв'язок задачі перестає бути неперервним, а є геометричним місцем дискретних точок, у кожному з яких концентрації  $y$  фазах взяті для окремих перерізів апарата.

Сучасні методи розрахунків масообмінних апаратів пов'язані з другим способом [4-7], при якому весь діапазон змінення концентрації  $Y_2 - Y_1$  розбивають на окремі ділянки рівні за величиною середній рушійній силі. Тоді задача стає в знаходженні кількості таких ділянок, або так званого числа одиниць переносу. Одна одиниця переносу відповідає такій ділянці, на якій змінення робочої концентрації  $(Y_1 - Y_2)$  дорівнює середній рушійній силі  $(Y - Y^*)_{\text{ср}}$ .

Якщо помножити число одиниць переносу  $n_0$  на її довжину  $h$ , можна отримати потрібну висоту масообмінного апарату  $H$ , тобто

$$H = n_0 h. \quad (8)$$

Для конкретності розглянемо очищення повітря від аміаку, початковий вміст якого будемо вважати рівним 0,03 кмоль/кмоль повітря. Вода, яка поглинає аміак виходить з абсорберу з вмістом аміаку 0,02 кмоль/ кмоль води. Ступінь вилучення аміаку з повітря вважатимемо рівним 90%.

Дані про рівноважні концентрації аміаку у рідині і в газі при температурі його поглинання представимо у табл.1 [11, 12].

**Таблиця 1.** Рівноважні концентрації аміаку у воді і в повітрі

x, кмоль NH <sub>3</sub> / кмоль води	y* кмоль NH <sub>3</sub> / кмоль повітря	x, кмоль NH <sub>3</sub> / кмоль води	y*, кмоль NH <sub>3</sub> / кмоль повітря
0	0	0.015	0.0183
0.005	0.0045	0.020	0.0273
0.10	0.0102	0.023	0.0327
0.0125	0.0138		

По цим даним можна побудувати графік (рис.2), на якому зобразимо лінію рівноваги АВ і робочу лінію CD. Робоча лінія проходить через точку С з координатами  $X_B=0$ ,  $Y_B=0.03 \cdot (1 - 0.9) = 0.003$  (верх абсорбера) і точку D з координатами  $X_H=0.02$ ,  $Y_H= 0.03$  (низ абсорбера).

Визначення числа одиниць переносу нескладно здійснити графічно, якщо відмітити відрізки ординат між робочою і рівноважною лініями, починаючи з відрізка OC і побудувати щаблі, домальовуючи відрізки абсциси між робочою і рівноважною лініями, так як це зроблено на рис. 2.

Число одиниць переносу або сегментів  $n_{0Y}$  на даному графіку дорівнює

$$n_{0Y} = \int_{Y_B=0,003}^{Y_H=0,03} \frac{dY}{Y - Y^*} \approx 6$$

Тепер задача залишилася у визначенні висоти однієї одиниці перенесення  $h$ .

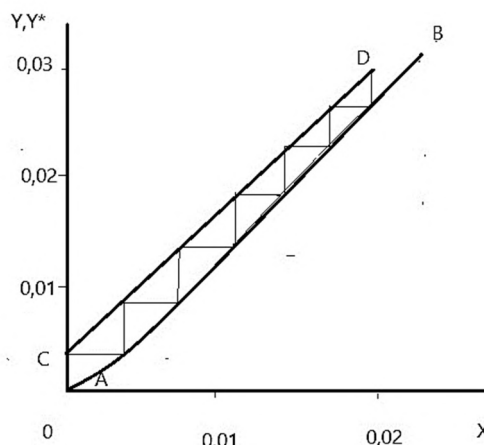
**Моделювання масопереносу.** Відомі [1-3, 8-10] два механізми масопереносу - молекулярній та конвективний. Коефіцієнт дифузії, що характеризує молекулярну дифузію, залежить від температури (збільшується з підвищенням температури) і для газів від тиску (зі збільшенням тиску  $D$  знижується).

Значення  $D$  знаходять за довідниками чи розраховують. Наприклад, для аміаку NH<sub>3</sub> коефіцієнт дифузії при 0°C у повітрі при 0°C  $D = 19.8 \cdot 10^{-6}$ , м<sup>2</sup>/с, а коефіцієнт дифузії NH<sub>3</sub> у воді при 20°C  $D_{H2O} = 1.76 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с [4, 11, 12].

При розробці моделі однієї одиниці масопереносу приймемо припущення про те, що фази на поверхні розділу знаходяться в стані рівноваги, а загальний опір процесу переносу складається з суми опорів обох фаз.

При цьому швидкість масовіддачі, яка визначається коефіцієнтом масообміну, лінійно залежить від коефіцієнта дифузії, що часто не підтверджується експериментально.

Справа у тому, що до цього часу не враховувалася фрактальність поверхні контакту фаз, деформації поверхні і, як слід, пульсаційний характер перенесення речовин.



**Рис. 2** До визначення числа одиниць переносу у процесі абсорбції аміаку графічним методом за допомогою побудови кінетичної кривої

За плівковою моделлю Льюїса та Вітмена з обох боків поверхні контакту фаз утворюються нерухомі або ламінарно рухомі плівки, в яких перенесення речовини здійснюється тільки молекулярною дифузією. Ці плівки відокремлюють поверхню контакту фаз від ядра потоку, в якому концентрація практично стала, а всі зміни концентрації речовини відбуваються у плівці.

Величина коефіцієнту масообміну  $\beta$  обернено пропорційна товщині плівки, яка визначається гідродинамічними умовами: чим більше турбулентність, тим менше товщина плівки і тим вище  $\beta$ .

У моделі прикордонного дифузійного шару, яку можна вважати подальшим розвитком плівкової моделі, відображено вплив гідродинамічних умов на процес масопереносу. За цією моделлю концентрація речовини, постійна в ядрі потоку. В буферному підшарі вона поступово знижується при наближенні до прикордонного шару.

У прикордонному шарі завтовшки  $\delta_r$ , де швидкість процесу визначається молекулярною дифузією, відбувається різке, близьке до лінійного падіння концентрацій.

У ядрі потоку масоперенос здійснюється в основному турбулентними пульсаціями, тому концентрація речовини, що розподіляється, в ядрі потоку практично постійна.

При наближенні до ламінарного режиму товщина прикордонного шару збільшується. У ньому перенесення маси до межі розділу визначається переважно молекулярною дифузією. Так як швидкість конвекції істотно вища за швидкість молекулярної дифузії, то розвиток турбулентності сприяє зростанню її ролі.

При конвективному процесі рівняння масовіддачі для фази  $\Phi_x$  на поверхні  $S$  набуває вигляду

$$M = \beta_x \cdot S \cdot (x_{гр} - x). \quad (9)$$

Для фази  $\Phi_y$  рівняння масовіддачі буде аналогічне до рівняння (1), але з відповідною заміною концентрацій в рідинній фазі  $x$  концентрацію домішки у газовій фазі  $y$ :

$$M = \beta_y \cdot S \cdot (y - y_{гр}). \quad (10)$$

У буферному підшарі молекулярні і молярні механізми вважаються однаковими.

Витрату речовини, яка переноситься з однієї фази в іншу, визначає основне рівняння масопередачі

$$\Delta M = K_y \cdot (Y - Y^*) \cdot S, \quad \text{або} \quad \Delta M = K_x \cdot (X - X^*) \cdot S, \quad (11)$$

де  $(Y - Y^*)$  і  $(X^* - X)$  – рушійні сили процесу масопередачі;  $K_y$  і  $K_x$  – коефіцієнти масопередачі, які виражені через концентрації газової та рідкої фаз,  $S$  – площа поверхні контакту фаз.

Коефіцієнт масопередачі  $K_{x,y}$  показує, скільки речовини переходить з однієї фази в іншу за одиницю часу через одиничну поверхню контакту фаз за одиничної рушійної сили масопередачі. Якщо вважати, що біля поверхні зіткнення фаз досягається рівновага, можна знайти залежність між коефіцієнтами масопередачі  $K_y$  і  $K_x$  та коефіцієнтами масовіддачі  $\beta_y$  і  $\beta_x$  [4,8-10], що впливає з адитивності фазових опорів, якими є величини, зворотні коефіцієнтам масовіддачі.

$$K_y = \frac{1}{\frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x}}, \quad K_x = \frac{1}{\frac{1}{m\beta_y} + \frac{1}{\beta_x}}.$$

Якщо основний опір газової фази  $1/\beta_y \gg m/\beta_x$ , то  $K_y = \beta_y$ . Добре розчинними газами є  $\text{NH}_3$  і  $\text{HCl}$ , значить для них  $K_y \approx \beta_y$ , а якщо основний опір зосереджено в рідкій фазі (для погано розчинних газів), тобто при  $1/\beta_x \gg 1/(m \cdot \beta_y)$ , то  $K_x \approx \beta_x$ .

Прикладами добре розчинних газів є  $\text{NH}_3$  і  $\text{HCl}$ , погано розчинних –  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{S}$ , помірно розчинних –  $\text{SO}_2$ .

**Нагрівання при абсорбції.** Кількість тепла, що виділяється при абсорбції, становить

$$Q = M \cdot \Phi = \Phi \cdot L (X_1 - X_2), \quad (12)$$

де  $M$  – кількість поглиненого компонента, кг/с;  $\Phi$  – теплота розчинення, Дж/кг (це кількість тепла, що виділяється при поглинанні 1 кг компонента в розчині даної концентрації). Вважаємо, що тепло, що виділяється, йде на нагрівання рідини:

$$Q = L \cdot C(t_1 - t_2), \quad (13)$$

де  $C$  – питома теплоємність рідини, Дж/(кг·К);

Прирівняємо праві частини рівнянь (12) та (13), отримаємо:

$$\Phi(X_1 - X_2) = C \cdot (t_1 - t_2). \quad (14)$$

Для частини абсорбера, розташованої вище перерізу, в якому склад рідини дорівнює  $X$ , а температура  $t$ , рівняння (14) набуде вигляду:

$$\Phi(X - X_2) = C \cdot (t - t_2).$$

З останнього рівняння виразимо  $t$ :

$$t = t_2 + \Phi \cdot (X - X_2). \quad (15)$$

де  $t$  – температура рідини у будь-якому перерізі абсорбера, °С, при складі рідини, що дорівнює  $X$ .

Рівняння (15) можна використати для побудови лінії рівноваги. Графічної побудова рівноважної лінії тоді буде включати наступні операції:

- задаються інтервалом значень  $X$ , виходячи з вихідних даних процесу;
- для кожного значення  $X$  визначають температуру рідини по рівнянню (15);
- для обчислених значень температури рідини  $t$  визначають відповідні величини поправочного коефіцієнту  $\psi$ ;
- визначають  $Y^*$  для кожної  $t$  і, відповідно, для конкретного  $X$ .

Для аміаку теплота розчинення  $q$  дорівнює 2070 кДж/кг.

Якщо взяти  $\Delta Y = Y - 0 = 0,02$ , то знайдемо кількість теплоти  $Q$ , що виділяє 0,5 м<sup>3</sup> води при абсорбції. Вона становить  $Q = q \cdot Y \cdot L = 2070 \cdot 0,9 \cdot 0,02 \cdot 500 = 18,7$  кДж

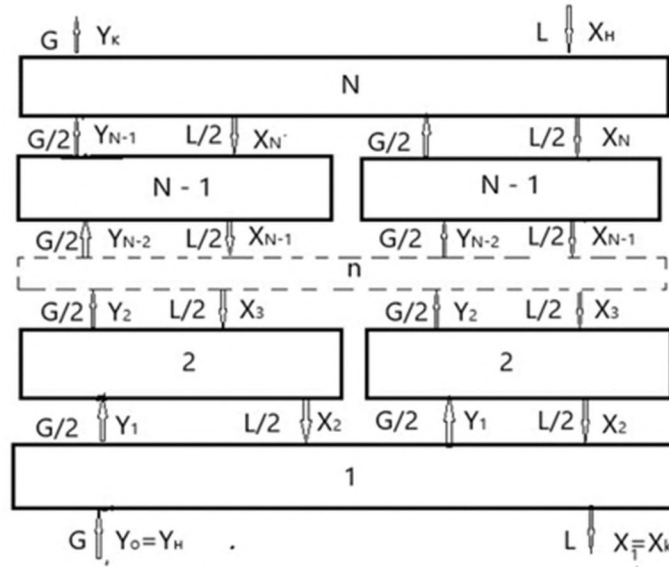
Теплота, яку поглинає вода при нагріві  $Q$  дорівнює

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta t,$$

звідси різниця температури, на яку нагрілася вода, дорівнює

$$\Delta t = 18,7 / 4,2 \cdot 500 = 10^\circ\text{C}.$$

Якщо різниця концентрацій аміаку буде у два рази більшою, то відповідно у два рази збільшиться різниця температур, на яку буде нагріватися вода. Але при цьому майже у два рази буде зменшуватися розчинність аміаку і зміниться



**Рис.3** Схема розташування послідовних і паралельних з’єднань одиничних сегментів абсорбції

рівновага. До того ж потрібно враховувати температурні зміни сезонного або кліматичного походження. Потрібно або охолоджувати поглинач, охолоджувати абсорбер, або вносити зміни у функціональну та конструктивну схему апарата абсорбції.

Зазвичай тарілчастий абсорбер являє собою циліндричний апарат, по висоті якого на певній відстані установлені масообмінні контактні тарілки. Потік забрудненого газу надходить в апарат знизу і розподіляється по контактних елементах тарілки. На тарілках відбувається багатоступеневий контакт газової та рідкої фаз, у результаті якого газова фаза розчинюється в рідкій фазі. Одночасно рідка фаза насичується шкідливою домішкою і перетікає на нижчерозміщені тарілки.

Однією з пропозицій може бути охолодження абсорбційного апарата за рахунок природної конвекції шляхом збільшення його зовнішньої поверхні, наприклад, зменшення його діаметру. При той самій витраті повітря і швидкості потоків зменшення діаметру апарата у два рази має відповідати збільшенню кількості паралельно з’єднаних сегментів абсорбції («тарілок») у чотири рази. Схема розташування цих сегментів перетворюється у комбінацію послідовних і паралельних їх з’єднань, яка представлена на рис. 3.

**Визначення висоти одиничного сегменту абсорбції аміаку  $h$ .** З рівняння для визначення коефіцієнту масопередачі газової фази  $K_y$  можна отримати

$$\frac{G}{K_y \cdot S \cdot \sigma} = \frac{G}{\beta_y \cdot S \cdot \sigma} + \frac{mG}{L} \cdot \frac{L}{\beta_x} \text{ або } h_{0y} = h_y + \frac{mG}{L} \cdot h_x. \quad (16)$$

Тут  $G, L$  - мольні витрати газу і рідини, кмоль/с;  $S$  - поперечний переріз абсорбера;  $\sigma$  – питома поверхня,  $\text{м}^2/\text{м}^3$ ;  $h_y, h_x$  – висота сегменту (одиниці перенесення по газу і рідині) відповідно;

$$h_{0y} = \frac{G}{K_y \cdot S \cdot \sigma}; \quad h_y = \frac{G}{\beta_y \cdot S \cdot \sigma}; \quad h_x = \frac{L}{\beta_x \cdot S \cdot \sigma}.$$

Для аміаку  $1/\beta_y \gg m/\beta_x$ , тому вважаємо, що  $K_y = \beta_y$  і  $h_{0y} = h_y$ . Тобто розрахунки висоти елементу абсорбції потрібно проводити по газу (аміаку).

Визначення висоти  $h_y$  здійснимо за допомогою критеріального рівняння для газу. Для чисел  $Re$  від 10 до 10000 рекомендують [4-7] наступне рівняння

$$Nu_{\Gamma} = 0,407 \cdot Re^{0,655} \cdot Pr_{\Gamma}^{0,33}, \quad (17)$$

де  $Re = \rho v l / \mu_{\Gamma}$ ;  $Pr_{\Gamma} = \mu_{\Gamma} / \rho_{\Gamma} D_{\Gamma}$ , а дифузійний критерій Нуссельта

$$Nu_{\Gamma} = \frac{\beta_{\Gamma} \cdot d_e}{D_{\Gamma}}; \quad (18)$$

Співвідношення між  $\beta_y$  і  $\beta_{\Gamma}$  можна знайти з рівняння

$$\beta_y \cdot \Delta y = \beta_{\Gamma} \cdot \Delta C. \quad (19)$$

Підставляючи знайдене з рівняння (19)  $\beta_{\Gamma}$  у рівняння (18), отримаємо

$$Nu_{\Gamma} = \frac{Re_{\Gamma} \cdot Pr_{\Gamma} \cdot d}{4 h_y}$$

Звідси знайдемо висоту  $h_y$

$$h_y = \frac{Re_{\Gamma} \cdot Pr_{\Gamma} \cdot d_e}{0,407 \cdot 4 \cdot Re^{0,655} \cdot Pr_{\Gamma}^{0,33}} = 0,615 \cdot d_e \cdot Re^{0,345} \cdot Pr^{0,67}$$

Характеристики насадки абсорберу  $V_{CB} = 0,785 \text{ м}^3/\text{м}^3$  і питома поверхня  $\sigma = 87,5 \text{ м}^2/\text{м}^3$  визначають [4] величину характерного (ефективного) розміру  $d_e$  плівкоутворювальних пластин:

$$d_e = \frac{4V_{CB}}{\sigma} = \frac{4 \cdot 0,785}{87,5} = 0,0359 \text{ м}.$$

Підставляючи чисельні дані, вважаючи, що так звана фіктивна швидкість газу в абсорбері  $v = 0,4 \text{ м/с}$ , отримаємо  $Re$ ,  $Pr$ ,  $Nu$  і висоту елементу абсорбера  $h_y$ :

$$\begin{aligned} Re &= \frac{\rho \cdot v \cdot d_e}{\mu_{\Gamma}} = \frac{1,29 \cdot 0,4 \cdot 0,0359}{18 \cdot 10^{-6}} = 1037, \\ Pr &= \frac{\mu_{\Gamma}}{\rho_{\Gamma} \cdot D_{\Gamma}} = \frac{18 \cdot 10^{-6}}{1,3 \cdot 19,8 \cdot 10^{-6}} = 0,70 \\ Nu_{\Gamma} &= 0,407 \cdot 1037^{0,655} \cdot 0,704^{0,33} = 34,2 \\ \beta_{\Gamma} &= \frac{Nu_{\Gamma} \cdot D_{\Gamma}}{d_e} = \frac{34,2 \cdot 19,8 \cdot 10^{-6}}{0,036} = 18,8 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}}{\text{с}} \\ h_y &= 0,615 \cdot d_e \cdot 1037^{0,345} \cdot 0,70^{0,67} \\ h_y &= 0,615 \cdot 0,0359 \cdot 1037^{0,345} \cdot 0,70^{0,67} = 0,192 \text{ м} \end{aligned} \quad (20)$$

Отримане значення  $0,2 \text{ м}$  є реальною величиною, тому можна вважати розрахунки за даною моделлю цілком адекватними.

**2. Квазі-фрактальна модель дифузії.** Забруднення повітря за своїм фазовим складом може представляти дисперсні системи різноманітних твердих або рідких домішок, або газові суміші, які за своїм характером можуть бути однорідними або неоднорідними із рисами фрактальних об'єктів.

Очищення забрудненого повітря від шкідливих компонентів потребує урахування неоднорідності, фрактальних особливостей дисперсної системи або газової суміші, наприклад, хмароподібного повітря у вигляді туману з дрібнодисперсних крапель конденсованих або газоподібних аміаку, сірчаної та азотної кислоти.

Вочевидь, що конвективні механізми при очищенні повітря в масообмінних апаратах превалюють над молекулярними механізмами, а це свідчить, що турбулентності у взаємодіючих потоках ведуть до організації певних фракційних масштабів у аеродисперсних чи газо-повітряних системах. Крім того, що ці системи неоднорідні і фрактальні самі по собі, їх фрактальний масштаб може бути заданим в масообмінних апаратах шляхом використання різних за формою і розмірами гранул керамічних наповнювачів.

**Модель квазі-фрактальної дифузії.** В деяких випадках процеси переносу домішок різної природи у складних неоднорідних середовищах вдається ефективно описати за допомогою їх розгляду у просторі із дробовою розмірністю (фракційному просторі). При цьому врахування дії складних механізмів, які описують вплив різних факторів на кінетику системи приймає на себе розмірність фракційного простору. Для того, щоб продемонструвати вищесказане розглянемо просту модель, яка є ізоморфною моделі фракційної дифузії. Для цього спочатку запишемо типове рівняння дифузії в  $d$ -вимірному просторі з початковими умовами  $n(\mathbf{r},0)=N\delta(\mathbf{r})$ , де  $N$  – кількість частинок у системі, та просторово-залежним коефіцієнтом дифузії:

$$\frac{\partial n(\mathbf{r},t)}{\partial t} = \nabla D(\mathbf{r})\nabla n(\mathbf{r},t) . \quad (21)$$

Припускаючи, що коефіцієнт дифузії не залежить від орієнтації радіус-вектора, запишемо рівняння (21) у сферичній системі координат у наступному вигляді

$$\frac{\partial n(\mathbf{r},t)}{\partial t} = \frac{1}{r^{d-1}} \frac{\partial}{\partial r} (D(r)r^{d-1} \frac{\partial n(\mathbf{r},t)}{\partial r}) \quad (22)$$

В рамках поставленої задачі в (22) ми покладемо, що середовище в якому відбувається дифузійний процес є таким, що невпорядковане і при цьому має фрактальну симетрію. На цьому шляху покладемо, що коефіцієнт дифузії залежить від координат згідно із законом

$$D=D_0r^{-\theta},$$

де  $\theta$  – структурний параметр, який приймає відповідальність за неевклідовський характер процесу.

Застосовуючи Лаплас-перетворення до рівняння (22), перепишемо його у такій формі:

$$\frac{\partial^2 \hat{n}(\mathbf{r},s)}{\partial r^2} + \frac{d-1-\theta}{r} \frac{\partial \hat{n}(\mathbf{r},s)}{\partial r} - \frac{sr^\theta}{D_0} \hat{n}(\mathbf{r},s) = 0$$

Виконуючі в (23) заміну змінних

$$z = \lambda r^{1+\frac{\theta}{2}}, \quad \lambda = \lambda = \frac{2}{2+\theta} \sqrt{\frac{s}{D_0}} \quad \hat{n}(\mathbf{r},s) = z^\nu f(z), \quad \nu = 1 - \frac{d}{2+\theta} . \quad (24)$$

приводимо його до форми модифікованого рівняння Бесселя

$$z^2 \frac{\partial^2 f(z,s)}{\partial z^2} + z \frac{\partial f(z,s)}{\partial z} - f(z,s)(z^2 + \nu^2) = 0. \quad (25)$$

Розв'язок рівняння (25) має вигляд

$$\hat{n}(\mathbf{r},s) = A(s) \left(\frac{2}{2+\theta}\right)^\nu \left(\frac{s}{D_0}\right)^{\frac{\nu}{2}} r^{\nu(1+\frac{\theta}{2})} K_\nu \left(\frac{2}{2+\theta} \sqrt{\frac{s}{D_0}} r^{1+\frac{\theta}{2}}\right). \quad (26)$$

Коефіцієнт  $A(s)$  знаходимо за допомогою умови нормування:

$$\int \hat{n}(\mathbf{r}, s) d^d \mathbf{r} = \frac{N}{s},$$

а саме,

$$S_d A(s) \left(\frac{2}{2+\theta}\right)^{\nu} \left(\frac{s}{D_0}\right)^{\frac{\nu}{2}} \int r^{\nu(1+\frac{\theta}{2})} K_{\nu} \left(\frac{2}{2+\theta} \sqrt{\frac{s}{D_0}} r^{1+\frac{\theta}{2}}\right) dr = \frac{N}{s} \quad (27)$$

де  $K_{\nu}(z)$  – модифікована функція Бесселя,  $S_d$  – площа поверхні  $d$ -вимірної сфери одиничного радіусу.

Розраховуючи інтеграл в (27) та підставляючи результат у (26) отримуємо

$$\hat{n}(\mathbf{r}, s) = \frac{N(2+\theta)}{s} \frac{\lambda^{1+\frac{d}{2+\theta}}}{S_d \Gamma(\frac{d}{2+\theta})} 2^{-\frac{d}{2+\theta}} r^{\frac{\theta+2-d}{2}} K_{\nu} \left(\lambda r^{1+\frac{\theta}{2}}\right) \quad (28)$$

Застосовуючи зворотнє Лаплас-перетворення до (28) отримуємо:

$$n(\mathbf{r}, t) = \frac{N(2+\theta)}{S_d \Gamma(\frac{d}{2+\theta})} \left(\frac{1}{D_0(2+\theta)^2 t}\right)^{\frac{d}{2+\theta}} e^{-\frac{r^{2+\theta}}{D_0(2+\theta)^2 t}} \quad (29)$$

**Розрахунок середнього квадратичного відхилення  $\langle \mathbf{r}^2 \rangle$ .** Зазвичай для характеристики дифузійного руху використовується величина середньо квадратичного відхилення. Знайдемо Лаплас-образ  $\langle \mathbf{r}^2 \rangle$  за формулою

$$L[\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle; s] = \frac{1}{N} \int \hat{n}(\mathbf{r}, s) r^2 d^d \mathbf{r} \quad (30)$$

Використовуючи (29),(30) знаходимо

$$L[\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle; s] = (D_0(2+\theta)^2)^{\frac{2}{2+\theta}} \frac{\Gamma(1+\frac{2}{2+\theta}) \Gamma(\frac{d+2}{2+\theta})}{s^{1+\frac{2}{2+\theta}} \Gamma(\frac{d}{2+\theta})}. \quad (31)$$

Зворотнє Лаплас-перетворення (31) дає

$$\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = \frac{\Gamma(\frac{d+2}{2+\theta})}{\Gamma(\frac{d}{2+\theta})} (D_0(2+\theta)^2 t)^{\frac{2}{2+\theta}} \quad (32)$$

Отримане співвідношення для середнього квадратичного відхилення можна переписати в наступній формі

$$\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = \frac{\Gamma(\left(\frac{d}{2}+1\right)\beta)}{\Gamma(\frac{d}{2}\beta)} \left(\frac{4D_0 t}{\beta^2}\right)^{\beta} \sim t^{\beta}. \quad (33)$$

де введено позначення

$$\beta = \frac{2}{2+\theta}. \quad (34)$$

З отриманого результату можна побачити, що в межах запропонованої квазі-фрактальної моделі дифузійний процес може протікати в специфічних режимах. У випадку, коли  $\beta=1$  ( або  $\theta=0$ ) має місце так звана нормальна дифузія. Якщо  $\beta<1$  (  $\theta>0$ ), то мова йде про так звану субдифузію. Коли  $\beta>1$  (  $\theta<0$ ) реалізується режим супердифузії.

Таким чином розглянута квазі-фракційна модель дифузії дозволяє описати різні режими процесу переносу від нормальної дифузії та супердифузії (тобто - майже каналювання) за допомогою одного єдиного параметра  $\theta$ .

Підставляючи рівняння (33) в (29), отримуємо

$$n(\mathbf{r}, t) \sim e^{-\frac{(\langle r^2 \rangle + \theta) \cdot \beta^2}{(\frac{4D_0 t}{\beta^2})^\beta}} = e^{-\frac{B}{t^\beta}} \quad (35)$$

Порівнюючи (35) виразом (3), який із розв'язком рівняння конвективної дифузії (2), бачимо, що при відсутності конвекційного потоку ( $u=0$ ,  $b=0$ ) показники експонент у розв'язку (3) та у виразі (35) співпадають при  $\beta=1$ .

Нижче приведені умови реалізації сценаріїв нормальної дифузії, субдифузії та супердифузії (аналіз проведений із використанням (4)).

1. Концентрація забруднюючої домішки зменшиться у  $e=2,7$  разів у випадку нормальної дифузії цілком однорідної суміші за час  $t$ , який знайдемо із співвідношення

$$B/t = 1, \quad \text{або} \quad t = B.$$

2. Знайдемо час  $t$  у випадку супердифузії неоднорідної суміші при  $\theta = -1$ ,  $\beta = 2/(2-1) = 2$ , за який концентрація забруднюючої домішки зменшиться у  $e=2,7$  разів.

$$B/t^2 = 1, \quad t = \sqrt{B}$$

3. У випадку субдифузії неоднорідної суміші при  $\theta = 2$ ,  $\beta = 1/2$  час, за який концентрація забруднюючої домішки зменшиться у  $e=2,7$  разів.

$$B/\sqrt{t} = 1, \quad t = B^2$$

Як можна побачити з проаналізованих випадків дифузії, найменший характерний час дифузії  $t = \sqrt{B}$  спостерігається у випадку супердифузії (у режимі каналювання).

**3. Верифікація моделей.** Для моделювання масообміну на вільній границі двох фаз в технологіях очищення повітря проведена верифікація основних фізичних принципів в різноманітних конвективно-дифузійних задачах із найбільш простою геометрією конструктивних форм.

У першому випадку - це геометрія горизонтально розташованого прямокутного каналу, по якому назустріч один одному рухається потік забрудненого повітря, а з іншого боку тече абсорбуюча рідина.

Другий випадок відноситься до вертикального циліндру, по внутрішніх стінках якого у протитечії двох фаз на міжфазній границі відбувається масообмін.

Відповідно, розв'язання диференціальних рівнянь масообміну потребує використання системи прямокутних координат Декарта, або циліндричної системи координат. Верифікація фізичних моделей простих конструктивних форм допускає спрощення масообмінних процесів до одномірних, як то може бути у випадку прямокутного каналу, по якому уздовж однієї осі рухаються у протитечії обидві фази.

У табл. 2 частково наведені основні дані, взяті для розрахунків за умови задачі (значення коефіцієнтів дифузії та ін.).

Результати проведених розрахунків стосуються визначення висоти апарата абсорбції або висоти однієї окремої одиниці перенесення, яка по наших оцінках складає 0,2 м. Це відповідає реальним даним промислових абсорберів.

**Таблиця 2.** Параметри апарата, взяті за умови задачі.

Параметр	Значення
Товщина повітряного каналу (L), м	0.036
Товщина водяної плівки (δ), мм	1.7
Площа контакту (A), м <sup>2</sup>	0.6
Швидкість газового потоку, м/с	0.4
Швидкість рідини, м/с	0.5
Витрата рідини, м <sup>3</sup> /год	0.5
Коефіцієнт дифузії NH <sub>3</sub> у повітрі (D), м <sup>2</sup> /с при 0°C	19.8·10 <sup>-6</sup>
Коефіцієнт дифузії NH <sub>3</sub> у воді (D), м <sup>2</sup> /с при 20°C	1.76·10 <sup>-9</sup>
Число Рейнольдса для газу	1037
Число Нуссельта для газу	34.2
Коефіцієнт масообміну (β <sub>r</sub> ), м/с	0.02

Для порівняльної оцінки результатів розв’язання основних рівнянь, які покладено в основу розглянутих вище моделей взаємодії газоподібної домішки забруднення та дисперсних частинок з газовим потоком в плівкоутворювальних каналах масообмінного апарата, застосовано комплексний підхід, який полягає у використанні відповідних методів досліджень та аналізу: фізичного, математичного моделювання і верифікації результатів моделювань.

За результатами проведених фізичних та обчислювальних (імітаційних) експериментів здійснено оптимізаційне профілювання геометричної конфігурації плівкоутворювальних пластин, формуючих стабільну тонку плівку, та визначено області доцільного розташування абсорбуючих елементів.

Верифікація простих фізичних моделей дозволяє передбачати шляхом порівняння швидкостей масообміну з швидкістю потоків повітря та абсорбенту, який режим масообміну можна очікувати. Основу чисельної моделі складає рівняння конвективної дифузії (1).

Модель процесу – уздовж вертикального циліндру радіусом r по внутрішній його поверхні назустріч забрудненому небезпечними газами повітрю тече вода, яка абсорбує небезпечні газові домішки. У стаціонарному випадку похідна у рівнянні (1)  $\partial C / \partial t = 0$ .

З припущенням про стаціонарність процесу і відсутність внутрішніх джерел та стоків речовини в газі рівняння (1) набуває вигляду

$$v \vec{\text{grad}} C = - \text{div} \vec{j} \tag{36}$$

Направимо вісь OX вздовж течії. Тоді в циліндричних координатах з віссю OX з урахуванням радіальної симетрії отримаємо:

$$\text{div} \vec{j} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \vec{j}) + \frac{\partial j}{\partial x}$$

Для молярного механізму дифузії  $j = \beta C$  і  $\text{div} \vec{j} = \frac{\beta C}{r}$ .

З урахуванням наведених виразів рівняння (36) приймає вигляд:

$$(v + \beta) \cdot \frac{\partial C}{\partial x} = - \frac{\beta C}{r} \tag{37}$$

або 
$$\frac{\partial C}{\partial x} = - a C \tag{38}$$

де

$$a = \frac{\beta}{v+\beta} = \frac{b}{v+\beta} \approx \frac{b}{v}, \quad (39)$$

при  $\beta \ll v$ .

Розв'язок рівняння (37) має вид

$$C = C_0 e^{-ax}. \quad (40)$$

Отже, зміна концентрації відбувається за експоненціальним законом, показник степені якого визначається швидкістю масообміну  $\beta$ .

Для циліндру діаметром 0.1 м значення параметра  $a$  пов'язано із коефіцієнтом масообміну  $\beta$  та швидкістю газу  $v$ . При швидкості газу  $v=0,1$  м/с і взятому нами значенні коефіцієнту масообміну  $\beta=0,02$  м/с параметр  $a$  дорівнює

$$a = \frac{\beta}{r(v + \beta)} = \frac{0,02}{0,05 \cdot (0,1 + 0,02)} \approx 4 \text{ м}^{-1}$$

Залежності відносних концентрацій від відстані  $X$  представимо на рис. 4 у графічному вигляді, де концентрація  $C = C_0 \exp(-bx/v)$ .

Знайдені залежності свідчать про цілком реальні розміри  $X$  масообмінних апаратів, які використовуються у сучасних технологіях очищення повітря.

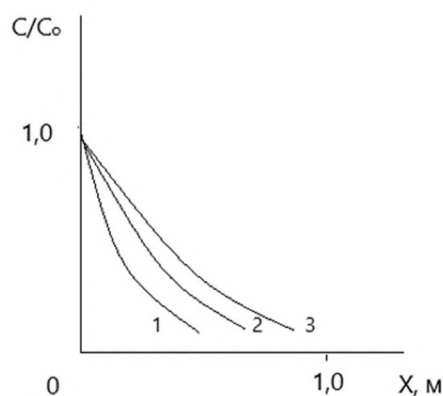
Отже конвективно-дифузійна модель циліндричного абсорберу з припущенням про лімітуючу роль коефіцієнту масообміну  $\beta$  та визначальне значення швидкості конвективного газового потоку  $v$  найбільш близько описує реальний процес абсорбції в апаратах із вільною міжфазною границею. На цій підставі стає можливим тепер інженерний розрахунок апарата та його технологічних параметрів.

Прості співвідношення та залежності, які можна отримати таким методом цілком аналітично, надають можливість швидко проводити оцінки регулюючих фізичних факторів, режимів проходження фізичних процесів та розраховувати параметрів конструювання апаратів очищення повітря.

Адекватність розроблених моделей визначається поєднанням закладених в них теоретичних основ абсорбційних процесів з фундаментальними положеннями механіки рідини і газу, фізики аеродисперсних систем, теорії процесів турбулентного перенесення та осадження дисперсних частинок з турбулентного потоку.

### Висновки.

1. Сформульовані і представлені фізичні моделі процесу абсорбційного очищення газів з урахуванням змін концентрації газу по висоті абсорбційного апарату. Відповідно ним представлені чисельні моделі, основу яких складає рівняння конвективної дифузії.



**Рис. 4** Залежності відносної концентрації аміаку у повітрі від висоти абсорберу  $X$ : 1 – параметр  $a=4$ ; 2 – параметр  $a = 2$ ; 3 – параметр  $a = 1$ .

2. Для дослідження основних фізичних принципів у процесі масообміну проведена верифікація простих фізичних моделей в різноманітних конвективно-дифузійних задачах із найбільш простою геометрією конструктивних форм, по яких у протитечії двох фаз на міжфазній границі відбувається очищення повітря.
3. Розглянуто нагрівання абсорбенту при розчиненні в ньому газів і зроблені оцінки підвищення його температури, яке разом з сезонними або кліматичними температурними коливаннями може суттєво впливати на ефективність процесу очищення. Запропоновано охолодження абсорбційного апарата за рахунок природної конвекції шляхом збільшення його зовнішньої поверхні при комбінації послідовних і паралельних з'єднань одиничних елементів абсорбції (сегментів) в схемі їх розташування у масообмінному апараті при однакових витратах повітря і потоків абсорбенту.
4. Аналіз моделі квазіфрактальної дифузії в неоднорідних газодисперсних системах показав вплив неоднорідності аеро- та газодисперсних систем на швидкість масообмінних процесів. Найменший час дифузії (найбільша швидкість масообміну) спостерігається у випадку супердифузії (ефект каналювання). При інших випадках швидкість дифузійних процесів є меншою.
5. Показано, що верифікація простих фізичних моделей дозволяє передбачати шляхом порівняння швидкостей масообміну з швидкістю потоків повітря та абсорбенту, який режим масообміну можна очікувати. Прості співвідношення та залежності, які отримані таким методом цілком аналітично, надали можливість швидко проводити оцінки регулюючих фізичних факторів, режимів проходження фізичних процесів та розраховувати параметри конструювання апаратів очищення повітря.
6. Розраховані геометричні параметри апарата (висота, ширина, товщина плівки, площа контакту). Оцінені гідродинамічні умови роботи (швидкість газу, плівки, опір, стабільність плівки).

### Література

1. Герасимов О.І. Технології захисту навколишнього середовища : Підручник. Одеса: ТЕС, 2019. – 268с. <http://eprints.library.odku.edu.ua/id/eprint/12609/>
2. Герасимов О.І. Фізичні основи технологій захисту навколишнього середовища : підручник. Одеса: ОДЕКУ, 2022. – 168 с. <http://eprints.library.odku.edu.ua/id/eprint/11901>
3. Курятников В.В., Снівак А.Я, Кільян А.М. Конструювання та інженерно-фізичні принципи систем захисту довкілля: конспект лекцій/ Одеса: ОДЕКУ, 2019. 60 с. <http://eprints.library.odku.edu.ua/id/eprint/6303>
4. Теплові й масообмінні процеси та обладнання хімічних і нафтогазопереробних виробництв у системах «газ (пара) – рідина» : підручник / Я. Е. Михайловський, А. Є. Артюхов, М. П. Юхименко, Н. О. Артюхова ; за заг. ред. Я. Е. Михайловського. – Суми : Сумський державний університет, 2021. – 391 с. ISBN 978-966-657-882-5 <https://essuir.sumdu.edu.ua/bitstream/123456789/87502/3/Mykhaylovs%CA%B9kyu.pdf>

5. Врагов А. П. Гідромеханічні процеси та обладнання хімічних і нафтопереробних виробництв : навчальний посібник / А. П. Врагов. – Суми : Алан-Екс, 2003. – 232 с. <http://ebooks.znu.edu.ua/files/Bibliobooks/Inshi20/0013604.pdf>
7. Врагов А. П. Матеріали до розрахунків процесів та обладнання хімічних і газо- нафтопереробних виробництв : навчальний посібник / А. П. Врагов, Я. Е. Михайловський, С. І. Якушко. – Суми : СумДУ, 2008. – 170 с. <https://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/865>
8. Врагов А. П. Масообмінні процеси та обладнання хімічних і газонафтопереробних виробництв : навчальний посібник / А. П. Врагов. – Суми : ВТД «Університетська книга», 2007. – 284 с. <https://essuir.sumdu.edu.ua/bitstream/123456789/1573/1/Vragov2.pdf>
9. Герасимов О.І., Курятников В.В. Розв'язання задач з «Технологій захисту навколишнього середовища»: навчальний посібник. Одеса; Одеський державний екологічний університет, 2024. – 120 с. ISBN 978-966-186-298-1 <http://eprints.library.odku.edu.ua/id/eprint/13069>
10. Герасимов О.І., Курятников В.В. Фізичне моделювання в технологіях водоочищення // Фізика аеродисперсних систем. – 2023. – №61. – С.17-31. <http://fas.onu.edu.ua/issue/view/17225>
11. Герасимов О.І., Курятников В.В. Моделювання динаміки радіоактивних домішок в умовах річкових стоків в райони морського узбережжя// Фізика аеродисперсних систем. – 2024. – № 62. – С.130-149 <http://fas.onu.edu.ua/article/view/318617>
12. Дж.Кэй, Т.Лэби. Таблицы физических и химических постоянных. Гос. Издательство физико-математической литературы. – М.: 1962. – 247 с.
13. . Справочник химика / под ред. Б. П. Никольского. – Ленинград : Химия, 1968. – Т. 5. – 976 с.

***Gerasymov O. I., Kuriatnykov V. V.***

### **Verification of models of dynamics of mass transfer processes in devices with a free interfacial boundary of modern air purification technologies**

*The application of physical and mathematical modeling methods allows for a deeper understanding of mass transfer processes and optimize the operation of air purification technological equipment. One of the promising directions for purifying atmospheric air from harmful gaseous and dispersed impurities is the use of devices with a free interphase boundary, which allow for the maximum area of phase contact and ensure intensive mass exchange between the gas and liquid phases.*

*Depending on the type of contamination, mass transfer can occur in dispersed and continuous phases, which by their nature can be homogeneous or heterogeneous with features of fractal objects.*

*Research objective: verification of physical models of mass transfer process mechanisms in technological devices with a free interfacial boundary, designed to purify polluted air from harmful gaseous and dispersed components, taking into account the heterogeneity and fractal features of possible research objects. An example of such objects is cloudy air in the form of fog from finely dispersed droplets of condensed ammonia or sulfuric or nitric acid, during the purification of which heat exchange and hydrodynamic processes occur.*

*Physical models of the absorption gas purification process are formulated and presented, taking into account changes in gas concentration along the height of the absorption apparatus. In accordance with the proposed physical models, mathematical models of differential equations of mass transfer have been developed, which require the use of a rectangular Cartesian coordinate system or a cylindrical coordinate system. The basis of the numerical model is the equation of convective diffusion.*

*Temperature changes can significantly affect (heating during gas dissolution) the quality of gas purification. One way to counteract these phenomena is to cool the absorption apparatus by natural convection by increasing its external surface, possibly by reducing its diameter. At the same air flow rate and flow velocity, the reduction in the diameter of the device should correspond to an increase in the number of parallel-connected similar sections ("plates"). The layout of these sections becomes a combination of series and parallel connections of single absorption elements.*

*The considered fractal model of diffusion in a dispersed system of particles or droplets in polluted air allows us to describe different modes of the transport process from normal diffusion to superdiffusion (almost channeling) using a single structural parameter.*

*It is shown that verification of simple physical models allows one to predict, by comparing mass transfer rates with the velocities of air and absorbent flows, what mass transfer regime can be expected. Simple relationships and dependencies, obtained by this method entirely analytically, made it possible to quickly assess regulating physical factors, modes of physical processes, and calculate the design parameters of air purification devices.*

**Keywords:** *absorption, free-interface devices, mass transfer, modeling, air purification technologies, fractal diffusion.*

## ФІЗИКА АЕРОЗОЛІВ

УДК 536.46

*Orlovska S. G.*

*Odesa I. I. Mechnikov National University, Odesa, Ukraine*

*E-mail: [svetor25@gmail.com](mailto:svetor25@gmail.com)*

*ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1203-6978>*

### **Study of the patterns of growth of oxide structures on the surface of tungsten upon heating**

*The paper presents the results of studies of the features of the formation of oxide structures on the surface of tungsten wires heated by electric current in air. Stationary high-temperature oxidation modes of tungsten wires with diameters of 210 and 300  $\mu\text{m}$  were studied by the electrothermographic method. It was established that at an average temperature of a tungsten wire of about 900 K, filamentous crystals appear on its surface, which grow rapidly and subsequently acquire a plate and branched shape. The dispersed composition, shape and surface density of the obtained tungsten trioxide microcrystals depend on the temperature and oxidation time. The growth rates of individual crystals in the longitudinal and transverse directions were determined. It was established that the crystals initially grow more actively in the longitudinal direction (in height), and then grow faster in width. Usually, the final size of the crystal in the transverse direction is larger than in the longitudinal direction. A linear law of growth of the maximum size of dendrites with time has been proved. Calculations of the fractal dimension of dendritic structures of tungsten oxide have been carried out. The obtained values of fractal dimension indicate that the growth mechanism is diffusion-limited aggregation (DLA) with the participation of the vapor phase  $\text{WO}_3$ . When tungsten is heated to high temperatures, the oxide partially turns into vapor and condenses on the surface in the form of dendrites.*

**Keywords:** *tungsten, tungsten oxide, filamentous crystals, dendritic structures, high-temperature oxidation, fractal dimension.*

**Introduction.** tungsten is widely used in high-temperature conditions, namely: nuclear power, electrovacuum systems, electric heaters, microelectronics and sensor systems. In an active gas environment, tungsten is oxidized. The presence of an oxide layer can significantly change the electrical conductivity, thermal conductivity, mechanical strength of the metal and other technical characteristics and, thus, worsen the quality of its use. On the other hand, tungsten oxides  $\text{WO}_3$  and  $\text{WO}_2$  are widely used in gas sensors, electrochromic devices, photocatalysts, plasma and optical elements. Understanding the physics of crystal growth directly on tungsten makes it possible to control the morphology (length, diameter, orientation of oxide structures) and create new high-quality functional materials.

Oxidation of tungsten is a complex process that includes successive stages of nucleation, the formation of primary oxide islands, their growth and the development of complex morphological structures - from compact films to needle-like, dendritic and filamentous  $\text{WO}_x$  crystals [1,2]. The conditions that affect the kinetics of this process are especially important: temperature, partial pressure of oxygen, tungsten surface structure, local temperature gradients and the presence of non-stationary factors, such

as current or plasma activation [3-7]. It has been shown in [4] that the growth rate of the oxide and the shape of the crystals significantly depend on the grain orientation. On polycrystalline tungsten, oxide crystals often grow unevenly: each grain has its own oxidation rate and its own crystallization direction. Dendritic structures arise under conditions of strong concentration and temperature gradients, which is characteristic of high-temperature oxidation and heating by current [1, 3, 5, 6]. Sublimation of  $WO_2$  and  $WO_3$  oxides is a key mechanism for the formation of long crystals and nanostructures. In contrast, reactive oxygen plasma allows the initiation of oxide growth at temperatures significantly lower than those required for thermal oxidation. Growth occurs uniformly over the surface, without sublimation processes. The oxide structure is finely crystalline, without needles and dendrites [7].

This work is devoted to the study of high-temperature oxidation of tungsten in air, elucidating the temperature regimes of oxide structure formation on the tungsten surface, and determining the geometric dimensions and growth rates of individual oxide crystals.

**Results and discussion.** To study the kinetics of tungsten oxidation, an electrothermographic method was used, consisting of programmed heating of tungsten conductors with an electric current [5, 8]. The temperature of the tungsten conductor heated by the electric current was determined from the dependence of its resistivity on temperature. Considering that during the oxidation process, the conductor diameter decreases due to oxide formation, the following formula can be derived for determining the average conductor temperature:

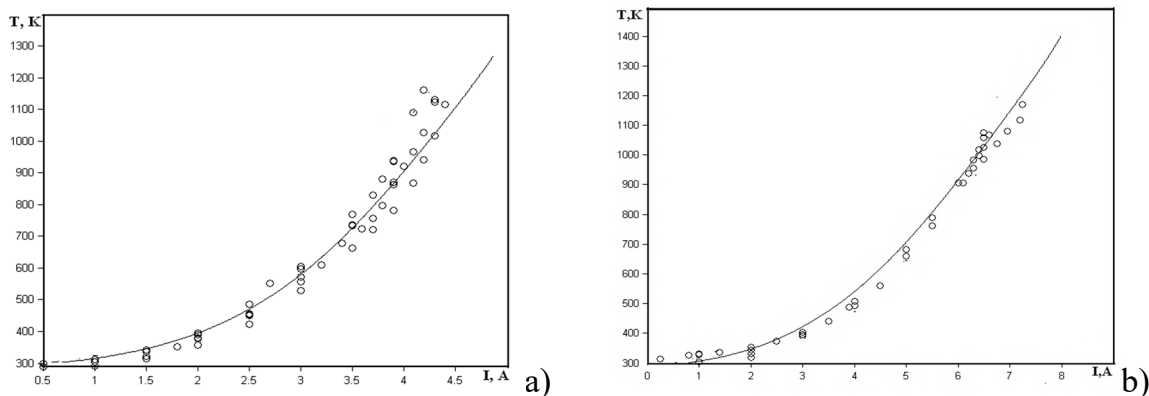
$$T = \left[ \left( \frac{d}{d_b} \right)^2 \cdot \frac{L_b}{L} \cdot \frac{R}{R_k} - 1 \right] \left( \frac{1}{\gamma} - T_0 \right) + \left( \frac{d}{d_b} \right)^2 \cdot \frac{L_b}{L} \cdot \frac{R}{R_k} \cdot T_k, \quad (1)$$

where  $d_b, L_b, d, L$  – the initial (with index b) and current (during the oxidation process) diameter and length of the conductor, respectively, m;  $R_k, R$  – the resistance of the conductor at room temperature (before the start of the experiment) and during the oxidation process, Ohm;  $T_k$  is the room temperature, K;  $T_0=273K$ ;  $\gamma$  – the temperature coefficient of resistance,  $K^{-1}$ .

Let's analyze the research results. Crystal growth on the surface of tungsten conductors was studied under steady-state thermal conditions. These conditions are characterized by equal heat flows heating the conductor and dissipating heat to the surrounding space. As a result, steady-state temperatures are established on the conductor's surface, remaining unchanged for a relatively long period of time.

When an electric current flows through a conductor, heat is generated according to the Joule-Lenz law. Tungsten oxidizes readily in air, forming an oxide layer on the surface. At high temperatures, dendritic oxide structures develop on this layer. The oxidation reaction proceeds parabolically, releasing heat. Thus, Joule and chemical heat generation heat the conductor.

The mechanisms that remove heat from a conductor are convective-molecular heat exchange between the conductor's surface and air, radiative heat exchange according to the Stefan-Boltzmann law, and heat flow by conduction to the current-carrying contacts [5]. Equal heat input and heat removal are ensured by steady-state temperature

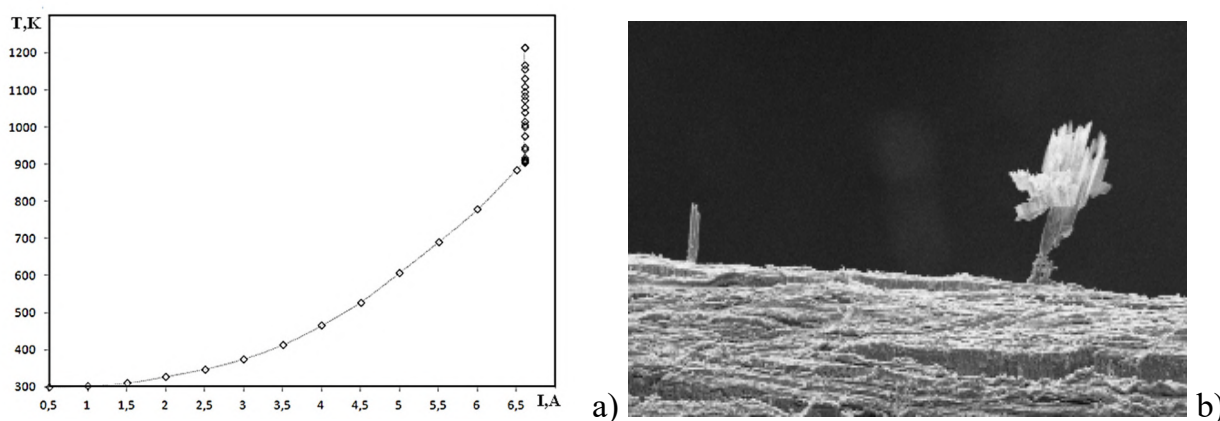


**Fig. 1.** Dependence  $T(I)$  for tungsten conductors of length  $L = 0.1$  m at air temperature  $T_g=293$  K. a)  $d = 210 \mu\text{m}$ , b)  $d = 300 \mu\text{m}$ . Lines – calculation, circles – experiment.

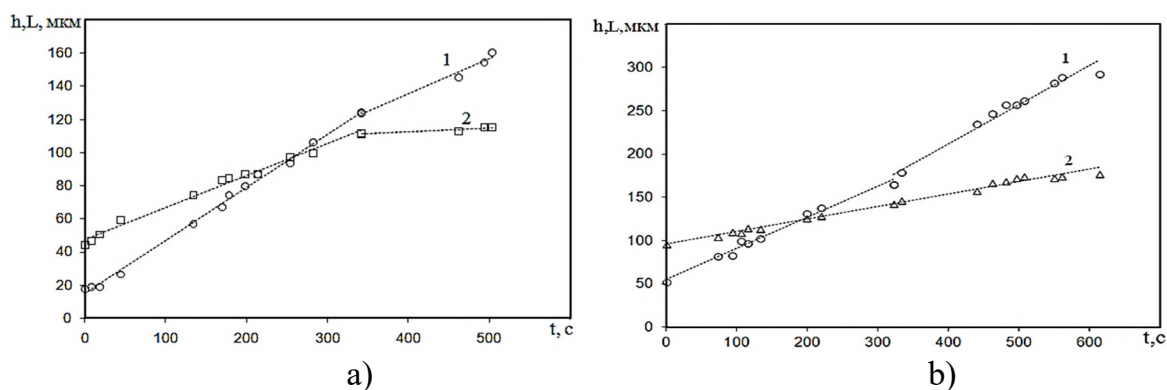
regimes. However, at high temperatures, the rate of chemical reaction increases, leading to an increase in the conductor's temperature, and the process becomes non-stationary. At high temperatures, the conductor burns out. Figure 1 presents the results of experimental studies of the thermal oxidation regimes of tungsten conductors of different diameters in air as a function of the conductor surface temperature  $T$  versus the heating current  $I$ . The results of calculations using a physical and mathematical model are also presented [5].

A good coincidence of calculated and experimental results is observed. The analysis of experimental data and calculated dependences showed that the stationary regimes  $T(I)$  in the temperature range 300K-800K are determined by the equality of Joule heating and heat losses by convection and heat conduction through the ends of the conductor. Radiation heat loss occurs above 800K. The chemical reaction on the surface of tungsten up to a temperature of 800 K is weakly expressed. In steady states in the temperature range of 760K - 800K, thin oxide films are formed: 5-10 microns [9]. However, at temperatures above 850K-900K, the chemical reaction of oxidation must be taken into account, since rather thick oxide coatings are formed on the conductor.

Simultaneously with the temperature measurement in the experiments, the surface of the sample was observed using an optical microscope and a digital camera. As soon as oxide crystals began to form on the surface of the conductor in the form of threads



**Fig. 2.** Modes of oxidation of a tungsten conductor with a diameter of  $d = 300 \mu\text{m}$  and a length of  $L = 0.1$  m (a); image of an oxidized conductor at the stage of crystal growth (b).



**Fig. 3.** Dependence of the height ( $h$ ) and width ( $L$ ) of the tungsten oxide crystal on the oxidation time. 1 -  $L$ , 2 -  $h$ ; a) crystal 1, b) crystal 2.

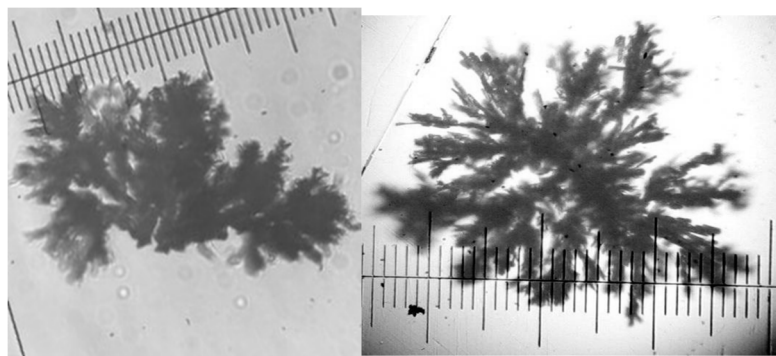
and branches (Fig. 2 b), the electric current stopped increasing. At the same time, the temperature of the conductor continued to rise due to heat release from the chemical oxidation reaction (Fig. 2a, vertical section of the  $T(I)$  dependence).

Investigation of the surface of tungsten conductors in stationary states made it possible to discover the following picture of the formation of an oxide layer. At temperatures  $T < 900\text{K}$ , an oxide layer without features appears on tungsten, individual furrows and irregularities appear. At the same time, the primary oxide film is formed as follows: the initial stage of the reaction between metal and oxygen is gas adsorption on the metal surface. Adsorbed oxygen atoms are further arranged in the form of ordered structures. An important feature of the initial stage of oxide formation is that the metal surface is never clean. It already contains individual nuclei of the oxide, which are randomly distributed over the surface, possibly in those places where there are surface imperfections, impurity atoms, and mechanical deformations.

As a result, approximately at the temperature  $T \approx 900\text{K}$  averaged along the length of the conductor, individual oxide crystals begin to appear on the surface in the form of threads and bushes. It was established by the optical-digital method [5] that the temperature of the surface of the conductor in the place where the crystals are actively growing exceeds  $1100\text{K}$ . As the temperature and oxidation time increase, the crystal sizes and their density on the tungsten surface increase.

To study the kinetics of the growth of oxides formed on the surface of the conductor, individual crystals were selected and observed during their oxidation using optical digital imaging. The processing of digital images made it possible to determine the change in the geometrical dimensions of the crystals in the longitudinal and transverse directions, as well as to calculate the rate of their growth. In fig. 2 presents the growth dynamics of the geometric dimensions of two tungsten oxide crystals in the longitudinal ( $h$ ) and transverse ( $L$ ) directions.

An analysis of the time dependences of the longitudinal and transverse dimensions of the crystals indicates a linear growth law. It is also evident that, at the initial stage of growth, the longitudinal size of the crystals is larger than the transverse size. Subsequently, due to the predominant growth rate in the transverse direction, the width of the crystals exceeds their height. The crystals branch and merge with neighboring crystals. The observation time of the crystals was limited to the moment of their overlap due to the increase in their geometric dimensions in the transverse direction. The height



**Fig. 4.** Typical dendritic structures formed on the surface of tungsten wires heated to temperatures of 1750-1950 K.

of the branched structures ranges from 100 to 150  $\mu\text{m}$ . The second crystal was quite large when it was observed on the surface of the tungsten conductor (Fig. 2b). By the end of its "lifetime," its height had increased by 1.5 times, and its width by 6 times. The obtained dependences made it possible to determine the growth rates of tungsten oxide crystals in the longitudinal and transverse directions. In the longitudinal direction, the crystal grew at a rate of 0.11-0.14  $\mu\text{m/s}$  (maximum 0.2  $\mu\text{m/s}$ ), in the transverse direction - 0.35-0.45  $\mu\text{m/s}$ . It was also noted that some crystals, having reached a certain size, began to evaporate intensively and disappeared from the surface of the main oxide.

Crystals formed on the surface of the conductor were studied individually to determine their fractal dimension. The value of fractal dimension is often directly related to the process that created the structure.

The calculations showed that for the high-temperature region, the values of the fractal dimension of dendritic crystals lie within the range  $D = 1.65\text{--}1.8$  (in 2D projection). The fractal dimension of simpler crystals (thickened filaments, plates) lies within the range  $D=1.1\text{--}1.2$ .

For high temperatures, the general morphology of the dendritic structure is observed: a thick stem or branches in several directions, to which thin branched branches are attached. The resulting fractal dimension may indicate that the  $\text{WO}_3$  dendritic structures were formed in a diffusion-limited regime – i.e., the rate of delivery of reagents ( $\text{O}_2$  molecules or oxide vapor) to the growth front was lower than the instantaneous rate of attachment. The growth of the crystals occurred through vapor-condensation processes, i.e., the formation of gaseous  $\text{WO}_3$  and its condensation on the crystal surface. The low mobility of adsorbed atoms and molecules on the surface (low surface displacement) also contributes to the uneven thin branches.

**Conclusions.** Thus, the temperature regimes at which dendritic oxide structures formed and grew on the surface of tungsten conductors heated by electric current were studied. It was proved that the activation of oxidation processes occurs at temperatures above 900K, which subsequently leads to a transition to a non-stationary oxidation regime. It was established that in the presence of chemical (oxidation) and phase (sublimation and evaporation of oxide) transformations, branched crystal structures of  $\text{WO}_3$  are formed on the surface of an oxidized tungsten conductor. The average temperatures of the conductor and local surface temperatures at which crystals form and grow have

been determined. The growth rates of the geometric dimensions of crystals in the longitudinal and transverse directions have been found. The linear dependence of the sizes of growing crystals on time has been proven. Calculations of the fractal dimension of crystals have been performed. The obtained values indicate that dendritic structures of tungsten oxide were formed under conditions of limited diffusion of reagents with the participation of the vapor phase  $WO_3$ . When tungsten is heated to high temperatures,  $WO_3$  oxide partially vaporizes and condenses on the surface in the form of dendrites.

#### Referenses:

1. *Kumao, A., Fujita, Y., and Endoh, H.* Growth of dendritic and needle tungsten oxide crystals studied by high-resolution electron microscopy // *Ultramicroscopy*. – 1994.- Volume 54, Issues 2-4, P. 201-206.
2. *Polleux, J., Pinna, N., Antonietti, M., and Niederberger, M.* Template-free synthesis and assembly of single-crystalline tungsten oxide nanowires and their gas-sensing properties // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2005, Volume 45, Issue 2. – Pages 261-265.
3. *Gu G., Zheng B., Han W. Q., Roth S., and Liu J.* Tungsten Oxide Nanowires on Tungsten Substrates // *Nano Letters*. - 2002. – Volume 2, Issue 8. – P. 849–851.
4. *Schlueter K., Balden, M.* Dependence of oxidation on the surface orientation of tungsten grains // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2019. – Volume 79. – P. 102–107.
5. *Orlovska S.G., Shkoropado M.S., Karimova F.F.* Investigation of temperature regimes of oxidation of tungsten and molybdenum wires in air// *Physics and chemistry of solids*. – 2012. – Vol. 13, No. 4. – P. 790-794.
6. *Baek Y., Yong K.* Controlled Growth and Characterization of Tungsten Oxide Nanowires Using Thermal Evaporation of  $WO_3$  Powder // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – Vol 111, Issue 3. – P 1213-1218.
7. *Romanyuk A., Melnik V., Oelhafen P.* Oxidation of tungsten surface with reactive oxygen plasma // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2005, Volume 232, Issues 1–4, P. 358-361.
8. *Orlovskaya S.G., Shkoropado M.S., Karimova F.F.* High Temperature Oxidation and Destruction of Metal Filaments in Air // *Ukrainian Journal of Physics*. - 2011. - V.56, №12. –P.1312-1315.
9. *Orlovska S.G., Shkoropado M.S., Shevchenko Yu.A., Odnostalko A.O.* Investigation of high-temperature heat and mass transfer and oxidation of refractory metal samples in air// *Physics and chemistry of solids*. – 2014. Vol. 15, No. 2. – P. 384-387.

**Орловська С. Г.**

## **Вивчення закономірностей росту оксидних структур на поверхні вольфраму при нагріванні**

### **АНОТАЦІЯ**

*В роботі представлено результати досліджень особливостей утворення оксидних структур на поверхні вольфрамових дротиків, що нагріваються електричним струмом в повітрі. Вивчено стаціонарні високотемпературні режими окислення вольфрамових дротиків діаметрами 210 і 300 мкм електротермографічним методом. Встановлено, що при середній температурі вольфрамового дротика близько 900 К на його поверхні з'являються ниткоподібні кристали, які швидко зростають, і надалі набувають пластинчастої і гіллястої форми. Дисперсний склад, форма і поверхнева густина отримуваних мікрокристалів триоксиду вольфраму залежать від температури і часу окислення. Визначено швидкості росту розмірів окремих кристалів в повздожньому та поперечному напрямках. Встановлено, що кристали спочатку активніше зростають в повздожньому напрямку (в висоту), а потім швидше ростуть в ширину. Зазвичай кінцевий розмір кристала в поперечному напрямі більший ніж в повздожньому. Доведено лінійний закон зростання максимальних розмірів дендритів від часу. Проведено розрахунки фрактальної розмірності дендритних структур оксиду вольфраму. Отримані значення фрактальної розмірності вказують на те, що механізмом росту є дифузійно обмежена агрегація (DLA) при участі парової фази  $WO_3$ . При нагріванні вольфраму до високих температур оксид частково переходить в пару й конденсується на поверхні у формі дендритів.*

**Ключові слова:** вольфрам, оксид вольфраму, ниткоподібні кристали, дендритні структури, високотемпературне окислення, фрактальна розмірність.

## ІМЕННИЙ ПОКАЖЧИК

Агеєв М. Д.	107	Лазаренко М. М.	43
		Лисенков Е. А.	72
Бекшаєв О. Я.	33		
Благодаренко Л. Ю.	82	Німич А. В.	107
Бонзик Д. Л.	88, 113		
Бошкова І. Л.	63	Орловська С. Г.	98, 189
Британ А. В.	156		
		Полетаєв М. І.	136
Василенко С. Л.	82		
Вергун Л. Ю.	43, 156	Рокицький М. О.	82
Волгушева Н. В.	63		
Волков О. І.	163	Свечнікова О. С.	43
		Січкач Т. Г.	82
Герасимов О. І.	169	Стрюцький О. В.	72
Гречановський А. П.	63		
Гусейнова С. Ф.	163	Тюрин О.	33
Дойков Д. Н.	127	Хлієв Н. О.	52
Дойков М. Д.	127	Хлієва О. Я.	52
Дунаєвська Н. І.	88, 113		
		Черненко О. С.	88, 113
Жуков С.	33	Чечко В. Є.	23
Забашта Ю. Ф.	43	Шевчук В. Г.	107
		Шестопалов К. О.	52
Іванов М. О.	149	Шут А. М.	82
Калінчак В. В.	88, 113		
Козицький С. В.	8		
Копійка Б. О.	107		
Копійка О. К.	149		
Корнієвич С. Г.	52		
Кравченко Є. О.	63		
Крятов А. Г.	63		
Курятников В. В.	169		

## NAME INDEX

Ageev M. D.	107	Lazarenko M. M.	43
Bekshaev A. Y.	33	Lysenkov E. A.	72
Blahodarenko L. Yu.	82	Nimych A. V.	107
Bondzyk D. L.	88, 113	Orlovska S. G.	98, 189
Boshkova I. L.	63	Poletaev N. I.	136
Brytan A. V.	156	Rokytskyi M. O.	82
Chechko V. E.	23	Shestopalov K.	52
Chernenko A. S.	88, 113	Shevchuk V. G.	107
Doikov D. N.	127	Shut A. M.	82
Doikov M. D.	127	Sichkar T. G.	82
Dunayevska N. I.	88, 113	Striutskyi O. V.	72
Gerasymov O. I.	169	Svechnikova O. S.	43
Hrechanovskyi A. P.	63	Tyurin A. V.	33
Huseynova S. F.	163	Vasylenko S. L.	82
Ivanov M. O.	149	Vergun L. Yu.	156, 43
Kalinchak V. V.	88, 113	Volgusheva N. V.	63
Khliiev N.	52	Volkov O. I.	163
Khliyeva O.	52	Zabashta Yu. F.	43
Kopiyka O. K.	149	Zhukov S. A.	33
Kopiyka B. O.	107		
Korniievych S.	52		
Kozytskyi S. V.	8		
Kravchenko Ye. O.	63		
Kriatov A. H.	63		
Kuriatnykov V. V.	169		

## 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 дозволу цієї організації на публікацію і супровідним листом. Рукопис підписується авторами (автором). На окремому листі необхідно вказати прізвище, ім'я, по батькові, місце роботи, посаду, контактні телефони і адреси (електронний і поштовий).

3. Текст статей представляється в двох екземплярах на українській, російській або англійській мові з двома анотаціями на двох (з трьох вказаних) мовах, відмінних від мови оригіналу статті і електронним файлом на електронну адресу редакції. Файл створюється в Word і повинен містити текст статті, анотацію і рисунки. Назва файлу утворюється від прізвища першого автора.

4. Статті проходять наукове рецензування. У разі негативної рецензії стаття присилається на доопрацювання або відхиляється.

### Оформлення статті

Матеріал статті повинен бути викладений в такій послідовності:

- 1) номер УДК;
- 2) ініціали і прізвища авторів;
- 3) назва організації (ї), що представляє (ють) статтю (якщо організацій більше, ніж одна, після прізвища кожного автора ставиться знак виноски (1, 2 і т. д.), а нижче указуються всі організації, назви міст, електронна пошта одного з авторів;
- 4) назва статті;
- 5) анотація;
- 6) текст статті;
- 7) література;
- 8) анотації на 2-х згаданих вище мовах, відмінних від мови оригіналу статті, з прізвищами і ініціалами авторів і назвою статті.

Об'єм статті, включаючи рисунки, літературу, анотації, не повинен перевищувати 10 сторінок тексту, надрукованого на комп'ютері через 1 інтервал (з розміром букв 14 pt). Поля: ліве – 20 мм, праве 20 мм, вверху 20 мм, внизу 20 мм. Назва статті, прізвища авторів і назва організацій друкуються буквами, розміром 14 pt з міжрядковою відстанню між УДК, назвою статті і прізвищами авторів 1.5 інтервалу.

**Анотації:** кожна публікація **не англійською мовою** супроводжується **анотацією англійською мовою** обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова. Кожна публікація **не українською мовою** супроводжується також **анотацією українською мовою** обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова.

**Формули:** Набираються шрифтом розміру 14 пунктів. Розміри формул однакові по всьому тексту. Слід уникати індексів у індексів і ступенів у ступенів. Застосовується скрізна нумерація формул: (1), (2) і так далі. Грецькі букви та позначення хімічних формул завжди прямі. Вектори і матриці набирати напівжирним прямим шрифтом (стрілка над вектором не використовується). Індеси (латинські букви) у фор-

мулах набираються курсивом, за винятком скорочень слів типу *min*, *max*, *eff*, а також нуля, які набирається прямим шрифтом. Прямим шрифтом набираються також функції, наприклад  $\sin 2x$ ,  $\cos \omega t$  і так далі.

**Таблиці.** Таблиці нумерують тільки в тому випадку, якщо їх більше однієї. Відступ до таблиці і після неї – 2 інтервали. При необхідності таблиці можуть мати заголовки і примітку.

**Ілюстрації.** Ілюстрації виконуються по ходу викладення тексту статті по мірі їх згадки в тексті в *rex* форматі або іншому поширеному форматі. Під рисунком друкується відповідний підпис. Написи, що ускладнюють сприйняття рисунку, замінювати цифровими або буквеними позначеннями і переносити в текст статті або в підпис під рисунком. Всі позначення на рисунку повинні відповідати позначенням в тексті. Нумерацію кривих на рисунку вести зверху вниз, зліва направо. Розмір рисунка повинен бути не менше 50x50 мм і не більше 100x100 мм.

**Література.** Після тексту статті через 2 інтервали друкується список літературних джерел, використаних в статті, на мові оригіналу за зразком:

**Книги:**

1. *Бабий В.И., Куваев Ю.Ф.* Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 206с.
2. Основы практической теории горения: учебное пособие для вузов // *В.В. Померанцев, К.М. Арефьев, Д.Б. Ахметов и др.* // под ред. *Померанцева.* – Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 312с.

**Статті:**

- a. *Асланов С.К., 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 14<sup>th</sup> Annual meeting of the American Association for aerosol research.* – Pittsburgh, USA. – 1995. – P.37.

**Анотація,** передуюча тексту статті, пишеться на мові статті одним абзацом, розміром букв 12 pt, об'ємом 6–10 рядків. Анотації на інших мовах до тексту статті надаються після списку літератури. Анотаціям передують прізвища і ініціали авторів і назва статті. Після слова “АНОТАЦІЯ” або “SUMMARY” з абзаца друкується текст анотації.

## RULES FOR AUTHORS

### Focus and scope:

- evaporation, condensation, coagulation and electric charge of aerosols, mechanisms of their formation and transfer;
- combustion of aerodisperse systems;
- heat and mass transfer and gas-dynamic phenomena in dispersed systems with phase and chemical transformations;
- low-temperature plasma with condensed disperse phase

Material of the article should be presented in the following sequence:

- 1) UDC number;
- 2) the initials and surnames of the authors;
- 3) the name of the organization (s) presenting the article (if there are more than one organizations, each author's name is followed by a footnote (1, 2, etc.), and below all organizations, cities names, electronic mail from one of the authors;
- 4) the title of the article;
- 5) abstract;
- 6) text of the article;
- 7) references;
- 8) annotations in the two above-mentioned languages, other than the original language of the article, with the surnames and initials of the authors and the title of the article.

The size of the article, including drawings, literature, annotations, should not exceed 10 pages of text printed on the computer in 1 interval (with the size of letters 14 pt). Fields: left -20 mm, right 20 mm, top 20 mm, below 20 mm. The title of the article, authors' surnames and the name of the organization are printed in letters of size 14 pts on the line spacing between the UDC, the title of the article and the names of the authors of the 1.5 interval.

*Formulas:* 14-point font size. The size of the formulas is the same throughout the text. Indices in indices and power in power should be avoided. The sequential numbering of the formulas must be (1), (2), and so on. Greek letters and chemical formula are always straightforward. Vectors and matrices are typed in half-bold (the arrow above the vector is not used). Indices (Latin letters) are arranged in italics in formulas, with the exception of the words min, max, eff, as well as zero, which are typed in plain text. Also, functions such as  $\sin 2x$ ,  $\cos \omega t$  and so on are also typed in direct font.

*Tables.* Tables are numbered only if there is more than one. Indent to the table and after it - 2 intervals. If necessary, the table may have a title and a note.

*Illustrations.* Illustrations must be presented in the text of the paper as they are mentioned, in .pcx format or any common format. A corresponding signature must be printed under the drawing. Inscriptions that impede the perception of an illustration, should be replaced by digital or letter symbols and transferred to the text of the article or the signature under the figure. All designations in the drawing must correspond to the designations in the text. The numbering of the curves in the figure is from the top

down, from left to right. The size of the drawing should be not less than 50x50 mm and not more than 100x100 mm.

References. After the text of the article, after 2 intervals, a list of references used in the article, in the language of the original according to the model, is printed:

**Books:**

1. *Бабий В.И., Кузаев Ю.Ф.* Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 206с.
2. Основы практической теории горения: учебное пособие для вузов // *В.В. Померанцев, К.М. Арефьев, Д.Б. Ахметов и др.* // под ред. Померанцева. – Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 312с.

**Articles:**

1. *Асланов С.К., Конейка П.И.* Об особенностях моделей детонационного спина в различных горючих средах. // *Физика аэродисперсных систем.* – 1971. – Вып. 5. – С.92-100.
2. *Флорко А.В., Золотко А.Н., Каминская Н.В., Шевчук В.Г.* Спектральные исследования горения частицы магния // *Физика горения и взрыва.* – 1982. – Т.18, №1. – С.17-22.
3. *Калинчак В.В.* Тепломассообмен и кинетика химических реакций углеродной частицы с газами // *Вісник Одеськ. держ. ун-ту. Сер.: фіз.-мат. науки.* – 1999. – Т.4, вип.4. – С.12-16.
4. *Zatovsky A.V., Zvelindovsky A.V.* Hydrodynamic fluctuations of a liquid with anisotropic molecules // *Physica A.* – 2001. – V.298. – P. 237-254.

**Abstracts:**

1. *Стручаев А.И., Стручаев Н.И.* Оценка среднего размера жировых шариков гомогенизированного молока // *Дисперсные системы. XX научная конференция стран СНГ, 23-27 сент.2002 г., Одесса, Украина / Тез. докл.* – Одесса: Астропринт, 2002. – С.252-253.
2. *Suslov A.V., Semenov K.I.* Interaction of high-temperature monodispersed metal particles with gases // *Abstr. Of 14th Annual meeting of the American Association for aerosol research.* –Pittsburgh,USA. – 1995. – P.37.

*Наукове видання*

# **Фізика аеродисперсних систем**

**Випуск 63 (2025)**

Науковий збірник

*Українською та англійською мовами*

Головний редактор **В. В. Калінчак**

Підписано до друку 25.12.2025. Формат 60x84/16.  
Умов.-друк. арк. 11.8. Наклад 50 прим.  
Зам. № 3081.

**Надруковано з готового оригінал-макету**

**Видавець:**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова  
вул. Університетська, 12, м. Одеса, 65082, Україна  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи  
ДК № 4215 від 22.11.2011 р.  
Тел.: (048) 723 28 39, E-mail: [druk@onu.edu.ua](mailto:druk@onu.edu.ua)

**Виготовлювач:**

Видавничий дім «Гельветика»  
вул. Інглезі, 6/1, Одеса, 65101, Україна  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи  
ДК No 7623 від 22.06.2022 р  
Тел.: +38 (095) 934 48 28, +38 (097) 723 06 08  
E-mail: [mailbox@helvetica.ua](mailto:mailbox@helvetica.ua)