

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

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

**Фізика  
аеродисперсних  
систем**

**Physics  
of aerodisperse  
systems**

**ВИПУСК**

**56**

**VOLUME**

Науковий збірник

Collection of papers

***Засновано в 1969 р.***

***Founded in 1969***

**Одеса  
ОНУ  
2019**

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.</b> (Україна)	(головний редактор)
д. ф.-м. н., професор	<b>Алтоїз Б. А.</b> (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	<b>Асланов С. К.</b> (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	<b>Ассовський І. Г.</b> (Росія)	
Ph.D., професор	<b>Гриншпун С. А.</b> (США)	
д. ф.-м. н., професор	<b>Драган Г. С.</b> (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	<b>Гоцульський В. Я.</b> (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	<b>Контуш С. М.</b> (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	<b>Копит М. Х.</b> (Україна)	
Ph.D., професор	<b>Новак Войцех</b> (Польща)	
д. ф.-м. н., професор	<b>Полетаєв М. І.</b> (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	<b>Шевчук В. Г.</b> (Україна)	
д. х. н., професор	<b>Еннан А. А.-А.</b> (Україна)	
к. ф.-м. н., доцент	<b>Орловська С. Г.</b> (Україна)	(відп. секретар)
к. ф.-м. н., доцент	<b>Черненко О. С.</b> (Україна)	(техн. секретар)
к. ф.-м. н.	<b>Дараків Д. С.</b> (Україна)	(техн. секретар)
	<b>Красотова Л. М.</b> (Україна)	(техн. секретар)

Друкується згідно з рішенням вченої ради ОНУ.  
Протокол № 9 від 30 травня 2019 р.

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

**Адреса редакційної колегії:**

65082, Одеса, вул. Пастера, 27,

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,

кафедра загальної фізики та фізики теплоенергетичних і хімічних процесів,

тел. 048 / 723-12-03, 723-62-27

Адреса в Інтернеті: <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)

UDK 532 + 533.9 + 536 + 537.5 + 622.61

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

*Editorial Board:*

<b>Kalinchak V. V.</b> (Ukraine)	<i>(Editor-in-Chief)</i>
<b>Altoiz B. A.</b> (Ukraine)	
<b>Aslanov S. K.</b> (Ukraine)	
<b>Assovsky I. G.</b> (Russia)	
<b>Dragan G. S.</b> (Ukraine)	
<b>Gotsulskii V. Y.</b> (Ukraine)	
<b>Ennan A. A.-A.</b> (Ukraine)	
<b>Grinshpun S. A.</b> (USA)	
<b>Kontush S. M.</b> (Ukraine)	
<b>Kopyt N. Kh.</b> (Ukraine)	
<b>Nowak Wojciech</b> (Poland)	
<b>Poletaev N. I.</b> (Ukraine)	
<b>Shevchuk V. G.</b> (Ukraine)	
<b>Orlovskaya S. G.</b> (Ukraine)	<i>(Assistant Editor)</i>
<b>Chernenko A. S.</b> (Ukraine)	<i>(technical Secretary)</i>
<b>Darakov D. S.</b> (Ukraine)	<i>(technical Secretary)</i>
<b>Krasotova L. N.</b> (Ukraine)	<i>(technical Secretary)</i>

The journal is published on the decision of the Academic Council of  
Odessa I. I. Mechnikov National University of 30 May 2019

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

***Address of the Editorial Board:***

65082, Odessa, Paster str. 27,

Odessa I. I. Mechnikov National University,

Department of general physics and physics of thermoenergetical and chemical processes

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

Internet address: <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)

## ЗМІСТ

### ТЕПЛОФІЗИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

- Січкара Т. Г., Троць В. І., Банак В. Д., Стасюк І. М.*  
Теплофізичні властивості епоксидного полімеру ЕД-20 опроміненого ультрафіолетом 8
- Rogankov V. B., Shvets M. V., Rogankov O. V., Chikunkova T. A.*  
Supercritical heterogeneous nanostructure of fluids 1. Diagram of fluctuation transitions in non-gibbsian phases 14
- Rogankov V. B., Shvets M. V., Rogankov O. V., Chikunkova T. A.*  
Supercritical heterogeneous nanostructure of fluids 2. Its potential impact on creation of coupled stirlings with intermediate regeneration of heat 30
- Вергун Л. Ю.*  
В'язкопружність желатинових гідрогелів під дією постійного магнітного поля 49

### ТЕПЛОМАСООБМІН

- Копит М. Х., Копит М. М., Калінчак В. В., Черненко О. С.*  
Дослідження початкової стадії окислення заліза в повітрі. Частина 1. Інтервал температур 250-400 °С 55
- Копит М. Х., Копит М. М., Калінчак В. В., Черненко О. С.*  
Дослідження початкової стадії окислення заліза в повітрі. Частина 2. Інтервал температур 400-625 °С 62
- Вербінська Г. М., Британ А. В., Карбовський В. Л., Клецонок Т. В.*  
Випаровування спиртів та бінарних спиртових розчинів в дифузійному режимі 71
- Doroshenko A. V., Glauberman M. A., Shestopalov K.O., Vodnia A. S., Khalak V. F.*  
Evaporative coolers of gases and liquids with a lowered level of cooling 80

### ФІЗИКА ГОРІННЯ

- Козин В.С.*  
Особенности горения твёрдых ракетных топлив с микродисперсным и наноалюминием 91
- Оружейников А. И., Семенова О. Н., Швец А. И.*  
Альтернативное топливо для водного транспорта 98

<i>Черненко А. С., Калинин В. В., Козловцев С. В., Ассиил Мохаммед Кадхим, Куземко Р. Д.</i>	
Особенности горения полидисперсной угольной пыли при факельном торкретировании футеровки кислородного конвертера	107
<i>Оружейников А. И., Семенова О. Н., Швец А. И.</i>	
Исследование процесса магнитной сепарации зол от сгорания энергетических углей	116
<b>ЕЛЕКТРОФІЗИКА</b>	
<i>Вишняков В. И., Дараков Д. С., Эннан А. А.-А.</i>	
Распределение потенциала в дуге при сварке плавящимся электродом в защитном газе	124
<i>Дойков Д. Н.</i>	
Формирование и эволюция частиц конденсированной дисперсной фазы в поле жестких излучений	138
<i>Колесников К. В., Иоргов А. И., Драган Г. С.</i>	
Влияние ионизации и конденсации на распределение температуры сферического объема плазмы	153
<b>ФІЗИКА АЕРОЗОЛІВ</b>	
<i>Вишняков В. И., Козицкий С. В., Эннан А. А.-А.</i>	
Ионизационное равновесие в зоне нуклеации плазмы сварочного аэрозоля	160
<i>Бекшаев А. Я., Контуш С. М., Калугин В. В.</i>	
Определение дисперсного состава аэрозоля в лазерном анализаторе частиц с учетом гауссова распределения интенсивности в пучке света	169
<i>Контуш С. М., Шингарев Г. Л., Черныш Б. Б., Машненко К. В.</i>	
On-line оптические измерения массовой концентрации аэрозолей в экологии	180
<i>Іменний показчик</i> .....	189
<i>Правила для авторів</i> .....	191

# CONTENTS

## THERMAL PHYSICS OF DISPERSE SYSTEMS

- Sichkar T.G., Trots V.I., Banak V.D., Stasiyk I.M.*  
Influence of ultraviolet irradiation on the thermal properties of polymer composites based on polyepoxide ED-20 8
- Rogankov V.B., Shvets M.V., Rogankov O.V., Chikunkova T.A.*  
Supercritical heterogeneous nanostructure of fluids 1. Diagram of fluctuation transitions in non-gibbsian phases 14
- Rogankov V. B., Shvets M. V., Rogankov O. V., Chikunkova T. A.*  
Supercritical heterogeneous nanostructure of fluids 2. Its potential impact on creation of coupled stirlings with intermediate regeneration of heat 30
- Vergun L.Yu.*  
Viscoelastic of gelatine hydrogels under the action of a constant magnetic field 49

## HEAT AND MASS TRANSFER

- Kopyt N. Kh., Kopyt N. N., Kalinchak V. V., Chernenko A. S.*  
Investigation of the initial stage of iron oxidation in the air. Part 1. Temperature range 250-400 °C 55
- Kopyt N. Kh., Kopyt N. N., Kalinchak V. V., Chernenko A. S.*  
Investigation of the initial stage of iron oxidation in the air. Part 2. Temperature range 400-625 °C 62
- Verbinska G. M., Brytan A. V., Karbovskiy V. L., Kleshchonok T. V.*  
Evaporation of alcohols and binary alcohol solutions in the diffusion regime 71
- Doroshenko A. V., Glauberman M. A., Shestopalov K.O., Bodnia A. S., Khalak V. F.*  
Evaporative coolers of gases and liquids with a lowered level of cooling 80

## COMBUSTION PHYSICS

- Kozin V. S.*  
About the possible reason for doubling the speed of combustion of mixture from rocket fuel and nano-aluminum 91
- Oruzheynikov O. I., Semenova O. N., Shvets O. I.*  
Alternative fuel for water transport 98

<i>Chernenko A. S., Kalinchak V. V., Kozlovichev S. V., Assil Moxamed Kadhim, Kuzemko R. D.</i>	
Features of polydispersible coal dust's combustion during flame filling in oxygen converter	107
<i>Oruzheynikov O. I., Semenova O. N., Shvets O. I.</i>	
Investigation of the magnetic separation's process at combustion of energetic coals	116
<b>ELECTROPHYSICS</b>	
<i>Vishnyakov V. I., Darakov D. S., Ennan A. A.-A.</i>	
Potential distribution in the arc during gas metal arc welding with consumable electrode	124
<i>Doikov D. N.</i>	
Formation and evolution of particles of a condensed dispersed phase in a field of hard radiation	138
<i>Kolesnikov K. V., Iorgov A. I., Dragan G. S.</i>	
The effect of ionization and condensation on the temperature distribution of a spherical plasma volume	153
<b>AEROSOLS PHYSICS</b>	
<i>Vishnyakov V. I., Kozytskyi S. V., Ennan A. A.-A.</i>	
Ionization balance in the nucleation zone of welding fume plasmas	160
<i>Bekshaev A. Y., Kontush S. M., Kalugin V. V.</i>	
Determination of the aerosol disperse composition by a laser particle analyzer with Gaussian distribution of the light beam intensity	169
<i>Kontush S. M., Shyngarov G. L., Chernysh B. B., Mashnenko K. V.</i>	
On-line optical measurements of the mass concentration of aerosols in ecology	180
<i>Name index</i>	190
<i>Rules for authors</i>	193

---

## ТЕПЛОФІЗИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

---

УДК 678.66.022.536.2

**Січкара Т. Г., Троць В. І., Банак В. Д., Стасюк І. М.**

*Національний педагогічний університет імені М.П.Драгоманова, Київ.*

*E-mail: tsichkar@ukr.net*

### **Теплофізичні властивості епоксидного полімеру ЕД-20 опроміненого ультрафіолетом**

*Досліджувався вплив ультрафіолетового опромінення на теплофізичні властивості епоксидного полімеру ЕД-20. Виявлено вплив теплового та ультрафіолетового опромінення на властивості епоксидного полімеру.*

**Ключові слова:** *епоксидний полімер, ультрафіолетове опромінення, теплофізичні властивості, питома теплоємність, мікро твердість, теплопровідність, посттвердіння і скляний перехід.*

**Вступ.** Полімерні композитні матеріали (ПКМ) на основі епоксидних матриць широко використовують для захисту технологічного устаткування від корозії та спрацювання у харчовій, хімічній, нафтопереробній галузях промисловості та у машинобудуванні. Широкий спектр використання ПКМ зумовлений їх високими теплофізичними і фізико-механічними властивостями [1-2], що забезпечує застосування композитів в умовах дії агресивних чинників, зокрема сонячної радіації [3-4]. Важливою складовою цього випромінювання є ультрафіолетові промені. Останні дослідження [5-7] показали зацікавленість у вивченні впливу ультрафіолетового опромінення (УФО) на фізичні властивості полімерних композитів на основі епоксидних полімерів (ЕП). Проте дія УФО, як правило, оцінювалась на попередніх стадіях приготування композицій [8-9], підготовки ЕП до тверднення. В той час, як на нашу думку, актуальним і важливим з практичної точки зору є вивчення впливу УФО на готову продукцію. Тому метою нашого дослідження є оцінка впливу УФО випромінювання на фізичні і, в першу чергу, теплофізичні властивості ПК на основі епоксидних полімерів.

**Об'єкти та методи дослідження.** У роботі для дослідження було обрано епоксидну діанову смолу ЕД-20, яка характеризується оптимальним поєднанням фізико-механічних властивостей, зокрема - високою адгезійною міцністю та стійкістю до агресивних середовищ та теплових змін.

У якості отверджувача використовували поліетиленполіамін ПЕПА. Вибір даного отверджувача обумовлений тим, що він дозволяє формувати матеріали при кімнатних температурах.



Приготування композицій проводили за спеціально розробленою методикою [10]. Оптимальна кількість отверджувача для даної композиції – 10 масових часток ПЕПА на 100 масових часток ЕД-20.

Ультрафіолетову активацію композицій проводили на ультрафіолетовому опромінювачі з використанням ртутно-кварцової лампи ДРТ-1000. Лампи даного типу володіють високою світловою віддачею, поліпшеною передачею кольору, порівняно невеликими розмірами й великою одиничною потужністю ( $1000 \pm 50$  Вт).

Опромінення серій зразків УФ-променями проводилось протягом 10, 30 та 50 годин. Для рівномірного опромінення зразки перевертали кожні 5 годин. Для виокремлення дії тепла та УФО зразки було розділено на дві серії одна з яких була екранована металеву фольгою.

Дослідження мікротвердості проводили за допомогою приладу ПМТ-3 за стандартною методикою.

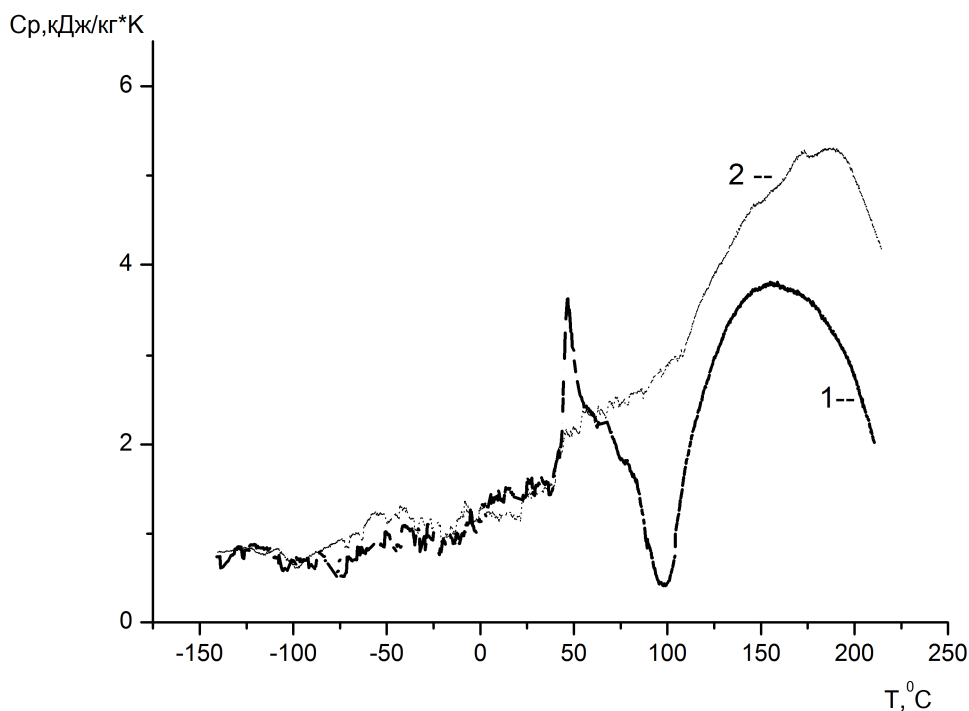
Для оцінки структурних змін, що відбулися в зразках досліджували температурну залежність питомої теплоємності  $C_p$  від температури, яку отримували за допомогою динамічного калориметра. Принцип дії ґрунтується на використанні рівняння Фур'є для теплопровідності і полягає у порівнянні різниці перепадів температури на досліджуваному зразку та еталоні, питома теплоємність якого заздалегідь відома [11].

Даний метод найбільш доцільний для оцінки структурних змін, які відбулися в епоксидному полімері під дією УФО, оскільки він є досить ефективними для вивчення молекулярної рухливості, надмолекулярної структури, властивостей аморфно – кристалічних тіл. Особливістю цього методу є можливість визначення характеристик релаксаційних переходів: енергії активації і передекспоненти в рівнянні Больцмана-Арренніуса, що характеризує частоту власних коливань і-тої кінетичної одиниці на основі температурно-частотних вимірювань при механічних випробуваннях [12].

Вимірювання коефіцієнта теплопровідності  $\lambda$  в даній роботі проводяться за допомогою вимірювача теплопровідності "ИТ-  $\lambda$ -400" в модернізованому варіанті, принцип дії якого описаний в [11].

**Обговорення отриманих результатів.** На рис. 1. представлено температурні залежності питомої теплоємності  $C_p$  епоксидного полімеру ЕД-20 отвердженого ПЕПА при кімнатній температурі (залежність 1).

В склоподібному стані ( $-150 \div +40$  °С) спостерігають ряд ефектів, пов'язаних з активізацією рухливості бокових кінцевих груп та невеликих ділянок основного ланцюга [13]. Процес склування ( $+40 \div +50$  °С) відбувається дуже швидко і супроводжується додатковим поглинанням енергії (спостерігається ендотермічний максимум). При склуванні розморожується рухливість сегментів – великих ділянок основного ланцюга і стає можливим доотвердження – процес завершення реакції. Як відомо [14-16] при кімнатній температурі може залишитись  $45 \div 50$  % кінцевих епоксидних груп. Екзотермічний максимум ( $T_{max} \approx +100$  °С) свідчить про інтенсивний процес доотвердження композиції. При температурах вище  $+160 \div 170$  °С починаються процеси руйнування С–О та С–С



**Рис. 1.** Температурна залежність питомої теплоємності ЕД-20 отвердженого при кімнатній температурі (залежність 1). Залежність 2 – повторне сканування

зв'язків (деструкція полімеру). При повторному дослідженні залежності  $C_p = f(T)$  цієї ж композиції (рис. 1, залежність 2) процес доотвердження практично не спостерігається (екзотермічний максимум відсутній), що свідчить про завершеність реакції тверднення.

Зразки епоксидного полімеру нами опромінювались ультрафіолетом протягом 10, 30, 50 годин. При цьому вони інтенсивно прогрівались. Для виявлення впливу саме УФО контрольні зразки екранувались металевією фольгою. Не екрановані зразки потемніли, хоча суттєвих змін в температурних залежностях питомої теплоємності зразків екранованих від дії УФО і неекранованих (рис. 2.) не спостерігаються. Це свідчить про те, що процеси доотвердження обумовлені об'ємним прогрівом композиції. На всіх описаних температурних залежностях (рис. 2.) процес деструкції починається досить швидко (при температурах  $+150 \div 180^\circ\text{C}$ ). Це також свідчить про часткове руйнування хімічних зв'язків під дією УФО.

Дослідження ж мікротвердості композицій (табл.1) показали суттєві відмінності мікротвердості опромінених зразків (серія А) від мікротвердості зразків, що були екрановані від опромінення фольгою і піддавались лише тепловій дії (серія Б). Останнє свідчить про вплив УФО на властивості саме в поверхневих шарах полімеру.

Аналіз теплопровідності опромінених композицій (табл. 2) дозволяє оцінити вплив УФО на просторову сітку епоксидного полімеру.

Збільшення коефіцієнта теплопровідності  $\lambda$  при 1-3 годинах опромінення ми пов'язуємо з дозшиванням епоксидного полімеру ультрафіолетовим опроміненням. Зменшення коефіцієнта теплопровідності після 10 годин опромінення,

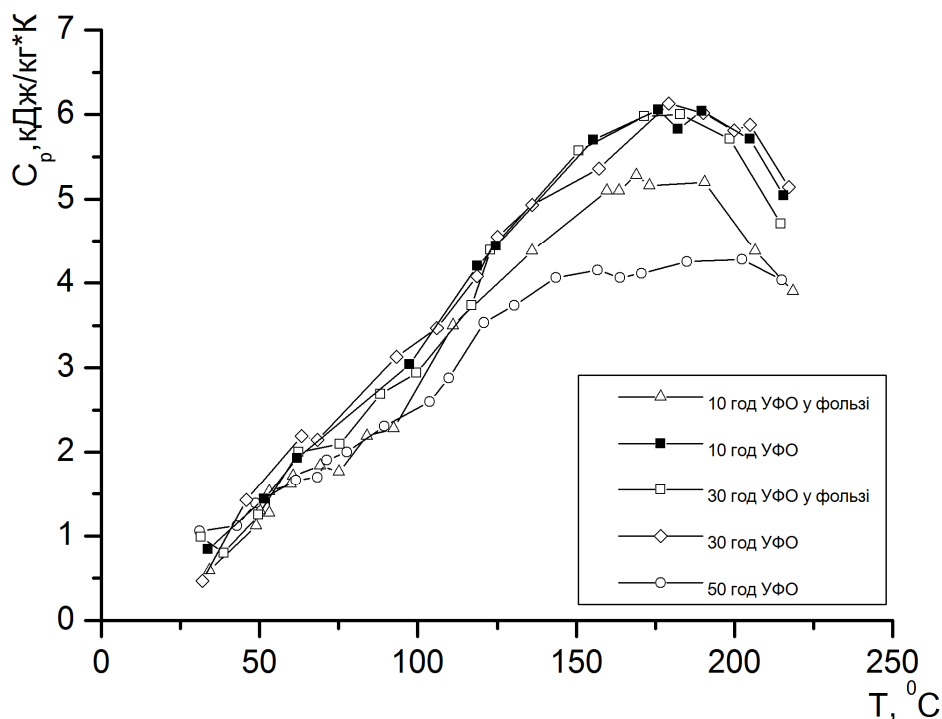


Рис. 2. Температурна залежність питомої теплоємності ЕД-20 опроміненого УФ-променями протягом 10, 30 та 50 годин

Таблиця 1. Мікротвердість зразків

Серія А	$H_v$ , кг/мм <sup>2</sup>	Серія Б (у фользі)	$H_v$ , кг/мм <sup>2</sup>
ЕД-20+ПЕПА – 10 <sup>h</sup>	16.74	ЕД-20+ПЕПА – 10 <sup>h</sup>	16.45
ЕД-20+ПЕПА – 30 <sup>h</sup>	19.62	ЕД-20+ПЕПА – 30 <sup>h</sup>	16.45
ЕД-20+ПЕПА – 50 <sup>h</sup>	20.99	ЕД-20+ПЕПА – 50 <sup>h</sup>	16.47

Таблиця 2. Теплопровідність опроміnenних зразків ЕД-20 + ПЕПА

Час опромінення	Вихідний зразок	1 <sup>h</sup>	3 <sup>h</sup>	5 <sup>h</sup>	10 <sup>h</sup>	20 <sup>h</sup>	30 <sup>h</sup>
$\lambda$ , Вт/(м·К)	0.20	0.23	0.24	0.24	0.23	0.21	0.19

вочевидь, пов'язано із руйнуванням хімічних зв'язків і відповідно зменшення густини просторової сітки.

**Висновки:** Теплофізичні методи проявили високу чутливість до структурних змін в епоксидному полімері. Проведені експериментальні дослідження виявили вплив УФ на теплофізичні властивості епоксидного полімеру:

- УФ промені прискорюють процес зшивки (доотвердження) навіть при не тривалих експозиціях. При цьому основний вплив належить тепловій складовій опромінення;
- Тривале опромінення прискорює процеси руйнування хімічних зв'язків (деструкція полімеру)

**Література:**

1. Чернин И. З., Смехов Ф. М., Жердев Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции – Москва: Химия, 1982. – 232 с.

2. *Зайцев Ю. С., Кочергин Ю. П., Пактер М. К., Кучер Р. В.* Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции – Київ: Наукова думка, 1990. – 200 с.
3. *Готлиб Е. М., Кевшаивили З. С., Соколова Ю. А.* Прогнозирование долговечности эпоксидных композиционных материалов в агрессивных средах // Пластические массы. – 1995. – №3. – С. 36–37.
4. *Эммануэль Н. М., Бучаченко А. П.* Химическая физика старения и стабилизации полимеров – Ленинград: Химия, 1988. – 240 с.
5. *Hu C., Yu D., Liang H., Min C.* Synthesis and characterization of novel aliphatic aminecontaining dimethacrylate cross-linkers and their use in UV-curable resin systems // Высокомолекулярные соединения. – 2011. – №4. – С. 613–618.
6. *Самойленко Т. Ф., Бровко О. О., Яворова Н. В.* УФ отверджені епоксидно-акрилатні композиції – Полімерний журнал. – 2014. – №1. – С. 66–76.
7. *Бабкин О. Э.* Полимерные покрытия УФ отверждения. – Санкт-Петербург: СПбГУКиТ, 2012. – 247 с.
8. *Батог О. П., Ватулев В. Н., Магдинец В. В.* Микрокалориметрическое исследование фотохимически инициированной полимеризации системы циклоалифатический эпоксиолигомер УП-632 – метакриловая кислота // Композиційні полімерні матеріали. – 2000. – №1. – С. 17–21.
9. *Стухляк П. Д., Букетов А. В.* Епоксидні композитні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням – Тернопіль: Збруч, 2009. – 237 с.
10. *Шут М. І., Малезжик П. М., Січкарь Т. Г.* Дослідження кінетики твердження епоксидного олігомеру в магнітному полі // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – №1. – С. 234–237.
11. *Шут М. І., Левандовський В. В., Січкарь Т. Г., Янчевський Л. К.* Загальна фізика. Спеціальний фізичний практикум – К.: НПУ імені М.П. Драгоманова, 2017. – 190 с.
12. *Січкарь Т. Г., Янчевський Л. К., Шут Н. И., Горшунюв А. В.* Калориметрический способ определения комплекса релаксационных характеристик эпоксидных полимеров // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – №1. – С. 228–231.
13. *Shut N. I., Bartenev G. M., Lazorenko M. V., Sichkar T. G.* Relaxation properties of an epoxy polymer plastified with maleic anhydride // Acta Polymerica. – 1991. – №8. – С. 382–388.
14. *Тростянская Е. Б., Бабаевский Н. Г.* Формирование сетчатых полимеров // Успехи химии. – 1971. – №1. – С. 117–141.
15. *Чернин И. З., Злобина М. И.* Влияние режимов термообработки на термоупругие свойства эпоксидных композиций, отвержденных аминами алифатического типа // Высокомолекулярные соединения. – 1974. – №12. – С. 883–886.
16. *Малезжик П. М., Січкарь Т. Г., Шут М. І.* Анізотропія фізико-механічних властивостей епоксидних систем, сформованих в магнітному полі – Луцьк: «Волинь поліграф», 2014. – 148с.

**Сичкарь Т. Г., Троць В. И., Банак В. Д., Стасюк И. М.**  
**Влияние ультрафиолетового облучения на теплофизические свойства полимерных композитов на основе полиэпоксида ЭД-20**

АННОТАЦИЯ

*Исследовалось влияние ультрафиолетового излучения на теплофизические свойства эпоксидного полимера ЭД-20. Обнаружено воздействие теплового и ультрафиолетового излучения на свойства эпоксидного полимера.*

**Ключевые слова:** эпоксидный полимер, ультрафиолетовое облучение, теплофизические свойства, удельная теплоемкость, микротвердость, теплопроводность, последующее отверждение и стеклование.

**Sichkar T. G., Trots V. I., Banak V. D., Stasiyk I. M.**  
**Influence of ultraviolet irradiation on the thermal properties of polymer composites based on polyepoxide ED-20**

SUMMARY

*There was researched the effect of ultraviolet (UV) irradiation on the thermal physical properties of an epoxy polymer on the basis of an EP-20 epoxy resin hardened by polyethylene polyamine of a normal temperature. The ratio resin/ hardener was 100 to 10 by weight. The ultraviolet irradiation was produced by the mercury quartz lamp DRT-1000. This type of lamp was used due to its strong light effect and power ( $1000 \pm 50$  W). The irradiation of a series of samples by UV rays has been conducted over 10, 30 and 50 hours long. For the samples to be influenced by the uniform irradiation they were turned over every 5 hours. To differentiate the effect of a temperature and UV irradiation the samples were split into two groups and one of them was screened by a metal foil. The micro hardness tests are conducted by the PMT-3 device in compliance with the standard methodology.*

*To assess the structural changes occurred in the experimental samples there was researched the temperature dependence of their specific heat measured by the dynamic calorimeter. This device compares the temperature difference of the tasted sample and the standard sample with the known specific heat (fused quartz). Measuring coefficient of thermal conductivity  $\lambda$  is conducted by the modernized version of the IT- $\lambda$ -400 thermal conductivity meter (thermocouple). Thermal physical studies covered glassy and highly elastic conditions of the samples as well as the process of their glass transition.*

*It was found that in the glassy state of the epoxy polymer there were some effects associated with the movement of its lateral end groups and the small areas of the polymer main chain. Needless to note that the process of the polymer glass transition is going quite fast and absorbs some extra energy. At the same time over the curing process of the normal temperature it was revealed that 45-50% of the final epoxy groups were not affected. This fact was evidenced by the exothermic maximum. It was also noted that at the temperatures above +160 °C the process of destruction of C-O and C-C bonds (polymer destruction) has been started. The research of the micro hardness of the polymer compositions has revealed some specific effect of the ultraviolet irradiation on the properties of the polymer and mostly in its surface layers.*

*The thermal physical methods has occurred to be the most sensitive to the structural changes in the epoxy polymer and the ultraviolet irradiation has influenced its thermal physical properties, namely:*

*– UV rays accelerate the process of cross-linking (up to post hardening) even over the short exposures. In this case, the main influence belongs to the thermal component of irradiation;*

*– Longer irradiation accelerates the processes of destruction of chemical bonds (polymer destruction)*

**Key terms:** epoxy polymer, ultraviolet irradiation, thermal physical properties, specific heat, micro hardness, thermal conductivity, post hardening, and glass transition.

UDK 536.7

**Rogankov V. B., Shvets M. V., Rogankov O. V., Chikunkova T. A.**

*Odessa National Academy of Food Technologies, Department of Physics and Material Science  
E-mail: vrognkov@yandex.ua*

**Supercritical heterogeneous nanostructure of fluids.  
Part 1. Diagram of fluctuation transitions in non-gibbsian phases**

*New concept of a supercritical fluid (SCF) region is proposed to recognize the set of the recent experimental observations and the numerical model results, in which the conventional asymptotic scaling theory and its crossover extension achieve the limit of applicability. An existence of the heterogeneous steady lattice-type nanostructure in the wide ranges of supercritical parameters termed the non-gibbsian fluid (NGF)-phase was hypothesized by one of authors (V.B.R.) in the framework of FT (fluctuational thermodynamics)-model. It was argued by FT-model that the similar NGF-phase exists also below the critical temperature in any real finite-volume VLE-transition. The present work establishes the location of exact boundaries for the supercritical lattice-type NGF-phase confirmed by the set of recently published experimental results and simulations. In brief, the total supercritical region consists of the dilute gas-like (gl) gibbsian (homogeneous) phase (GPh) and the dense liquid-like (ll) gibbsian (homogeneous) phase (GPh) separated one from another by the heterogeneous (at least, in nanoscales of a finite volume) vapor-like (vl) NGF-phase. The practical usage of a such structure may be quite promising in many areas of applications. It is certainly non-restricted by only the known advances of a supercritical extraction processing.*

**Keywords:** *supercritical fluid, heterogeneous (non-gibbsian) phases, model of fluctuational thermodynamics.*

**1. Introduction.** There are several interesting evidences [1-8] that the certain global segment of the supercritical fluid (SCF) region in a pure substance phase diagram might be the *steady heterogeneous* by its physical nature, at least, in the nanoscales of volume. From the phenomenon of near-critical opalescence described by the *gaussian* Ornstein-Zernike theory one may suppose the existence of its extension in the wider range *f*-states. Such a *non-gibbsian* bi- or tri-modal type of SCF-behavior can be termed *the region of a higher order (second) fluctuation phase transition (FT2)* to distinct it from the *deterministic* notion of a second order *phase transition PhT2*. It should be segregated by two specific boundaries from the region of *gibbsian phases (GPh)*. The different attempts of the similar specification have been proposed. As a rule, the known *Widom's line* is involved by the adepts of the crossover transformation [1, 2] developed to extend the applicability of an asymptotic scaling theory to the wide CP (critical point)-vicinity. In this case, the complementary role of the *critical isochore* as the second boundary of SCF-peculiarities is usually adopted. Another example of a such construction is two coupled lines of the *excluded volume (EV-)* and the *available volume (AV-) percolation transitions* hypothesized recently in the SCF-region by Woodcock [3]. This author has rejected even the itself existence of a singular classical CP for the first-order phase transition (PhT1) (gas-liquid) related conventionally to the type of second-order (PhT2)-states. Authors [4] have gone far beyond the equilibrium concept of a general phase diagram. They postulated the

existence of substances *without any presence of a gas phase* (ionic liquids or polymers, for example) as well as those (simple and/or complex fluids) in which the traditional vapor-liquid equilibrium (VLE) exists with an exact CP-location. In both cases the specific *dynamical Frenkel's line* has been predicted up to the extreme pressures, mainly by the Lennard-Jones' (LJ)-fluid simulations. It divides the whole fluid region onto the subregions of two liquid phases (I and II) with the essential distinctions in a dynamical liquid-type structure. This set of revelations can be added to the direct MD-observation of the heterogeneous density distributions in the widely extended "compressible" [5] SCF-region relevant to the processes of supercritical extraction.

The common feature of above works [1-5] is the adoption of deterministic VLE-transition which should be supposedly described below CP (if it exists, of course [4]) *only by the unified for both coexistent phases EOS*. This concept originated by van der Waals (vdW) himself fails, completely, at the description of *any heterogeneous states such as saturated, moist or overheated vapor*, for example. Nevertheless, it is implied by all aforementioned works, which indicate themselves, in fact, the reality of *heterogeneous (non-gibbsian) SCF-structures* and lattice-type *fluctuations*.

The aim of present work is to explain a possibility of the alternative approach to the SCF-description and to its promising usage stimulated by the FT (*fluctuational thermodynamics*) model [6-9]. It rejects, at the start of SCF-consideration, the widely spread classical vdW-concept of a unified EOS, which leads, exclusively, to the notion of a single homogeneous (gibbsian) SCF-phase. At the same time, the cubic form of the 3-coefficient modified vdW-EOS termed FT-EOS [6] may be applied, *separately*, to the both hypothesized here GPh-regions of supercritical *gas-like (gl)* and *liquid-like (ll)* behavior with two different sets of above coefficients. The present work is formed by two parts. Our goal below is to demonstrate the highly probable existence of a heterogeneous SCF-region (i.e. FT2) located between these about homogeneous *gl-* and *ll-*phases. Another goal is to discuss, in brief, the promising perspectives of its practical application arising due to the unique thermophysical properties observable in this region.

In Section 2 of this part the main features of the proposed global *congruent fluctuation FT-diagram* of a pure fluid extrapolated in SCF-region are represented. The simple methodology of the *vdW-geometric contours* has been used to specify approximately the external boundaries of FT2. The comparison with the results reported by other authors for LJ-fluid corroborates, in general (Section 3), the discussed here configuration of FT2-region. We represented our conclusions in Section 4. The fundamental role of vdW-fluid as the adequate reference physical model of SCF-region for real fluids has been elucidated.

## **2. Global congruent fluctuation diagram of vdW/LJ-fluid and location of FT2 in SCF-region.**

**2.1. Terminology and main definitions.** The known classification of phase transitions (PhTs) proposed by Ehrenfest long ago separates the first from second order in the context of gibbsian homogeneous phases (GPh). The discontinuity of mass density and caloric densities along the coexistence curve (CXC) indicates the *first-order phase transition* (PhT1) while the smooth disappearance of such distinction

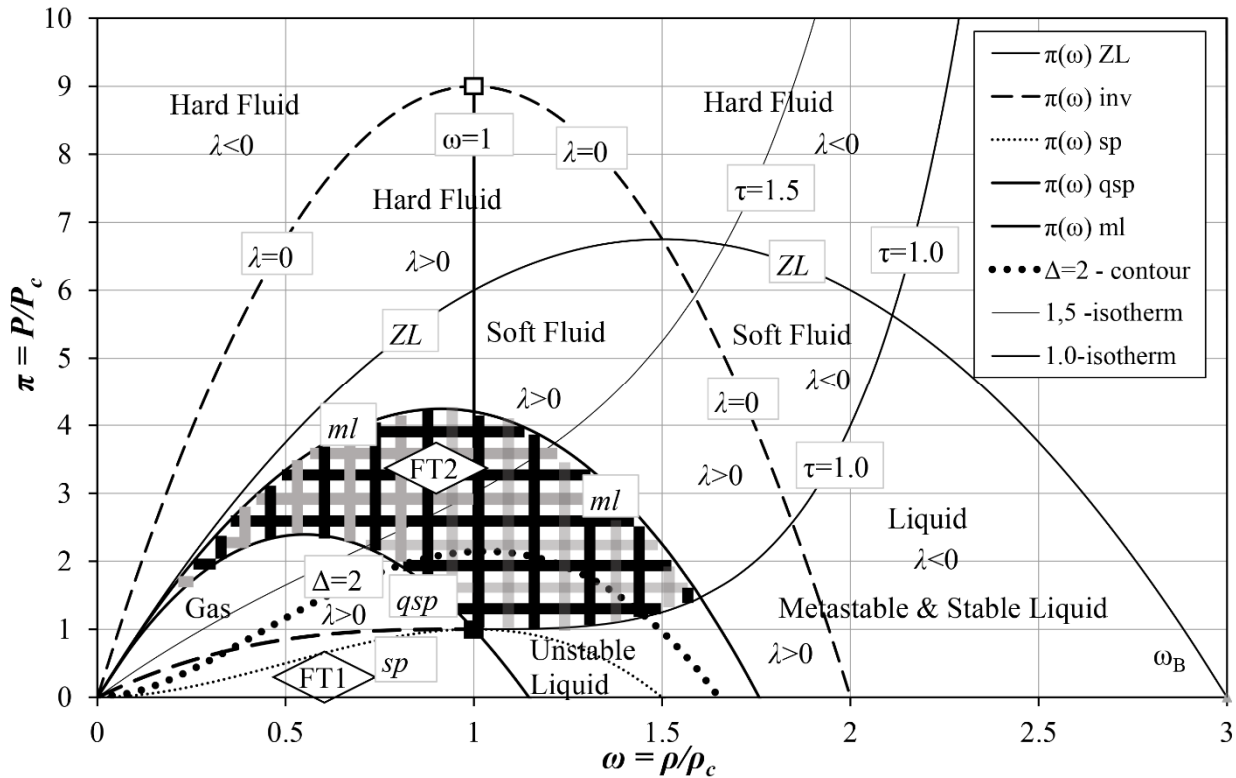
leads to the van der Waals (vdW)-Andrews definition of a classical CP. It is conventionally related to the *second-order phase transition* (PhT2) but, more accurately, the coupled discontinuity (divergence) of the isothermal compressibility  $\beta_T$  and isobaric heat capacity  $C_p$  has to arise as its main sign. It is easily to demonstrate [3, 6] that the famous *Gibbs' phase rule* fails locally at CP just due to the above classical CP-definition derived by van der Waals from his main concept of a fluid (*f*) continuity. It implies the *continuous transformation of local density* at any temperature within *the interface layer* between two coexistent stable GPhs of gas (*g*) and liquid (*l*). Their metastable continuation is also admissible. The real steady *vl*-states located within the spinodal are described by the classical VLE-theory as unstable ones.

We have used in this work the alternative notations of FT-model [6-9]: *FT1* instead of PhT1 as well as *FT2* instead of PhT2 (its presence as a NGF-phase in SCF-region has been earlier hypothesized). The aim is to emphasize their principle difference, since both FT-ones: *FT1* and *FT2* admit the existence of heterogeneous fluctuational NGF-phases at both *sub-* and *supercritical* states. Below  $T_c$ , the presence of a such subcritical NGF-phase termed the *interphase* was confirmed for many substances by our previous investigations [8, 9, 17, 18]. We have used for its presence the term of *congruent vapor-liquid (CVL)-diagram* to distinct it from the traditional VLE-diagram constructed, exclusively, for GPhs i.e. the gibbsian infinite-volume phases. The similar result above  $T_c$  follows directly from the main concept of FT-model [6, 7] developed to *study all types of a fluid state in a finite volume*. This approach is different from the well-known proposed by Fisher techniques of the *finite-size scaling*. The latter method is directed, mainly, to include the finite-volume effects in the methodology of an asymptotic CP-vicinity. In the framework of FT-model, one should suppose that the classical mean-field results of the fluid theory for gibbsian phases become applicable only at the thermodynamic infinite-volume limit of the statistical mechanics. In any real, i.e. *finite-volume f*-system a possibility of the heterogeneous fluctuations exists. Hence, it has to be taken into account, especially, in the regions of deterministic PhTs.

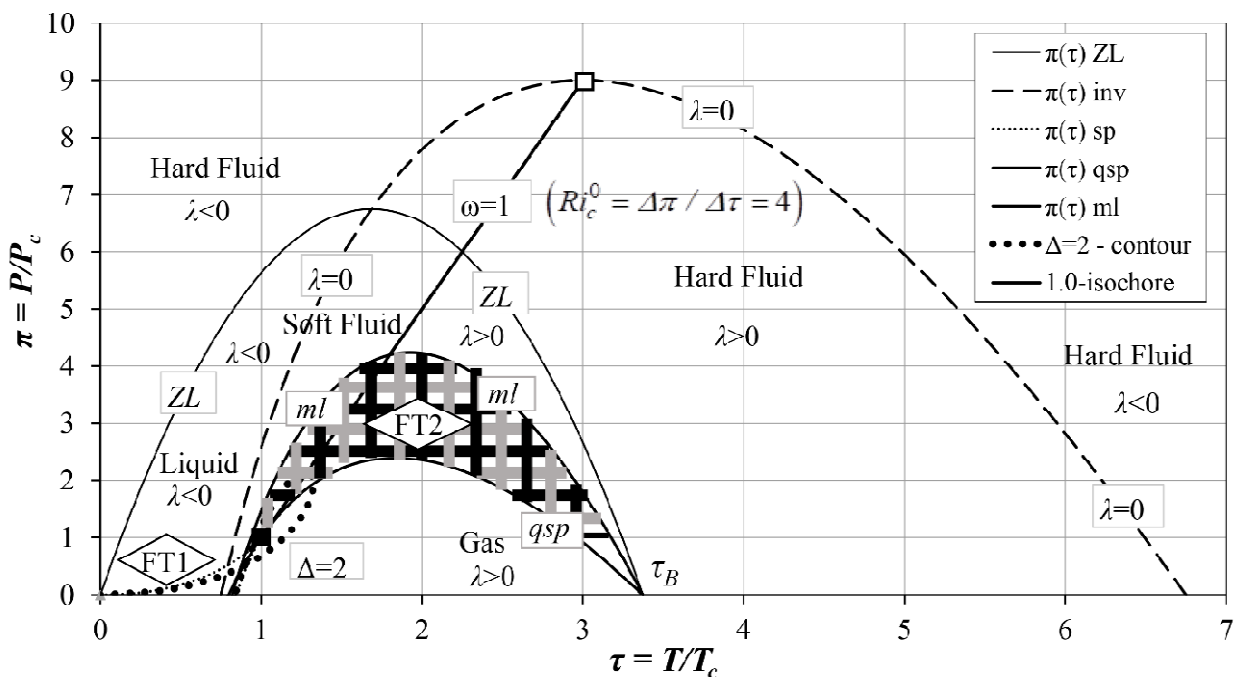
As a result of above arguments the traditional *binodal locus* of VLE-diagram is not shown in Figs. 1-3 where two other PhT-lines of *sublimation* and *fusion* are also absent. To provide the full view of hypothesized *FT2*-region we have represented it by three  $(\pi, \omega)$ -,  $(\pi, \tau)$ - and  $(\tau, \omega)$ -projections together with the other known contours. One can consider the reported below results as an attempt to construct the global congruent fluctuation FT-diagram on the base of *combined thermal and calorific EOSs* but without any appeals to the strictly equilibrium Helmholtz's and/or Gibbs' thermodynamic potentials.

For the convenience of readers, the used conditions of contours are recollected in Table 1 for all six comparable lines. They were applied here to the reference reduced PCS (principle of corresponding states)-form of vdW-EOS to found the basis for the further corrections in terms of FT-EOS [6-9]. The simplest vdW-form is discussable, as a rule, by a variety of authors as an example of the mean-field criticality. We claim now that this viewpoint is rather elusive. It is completely based on the

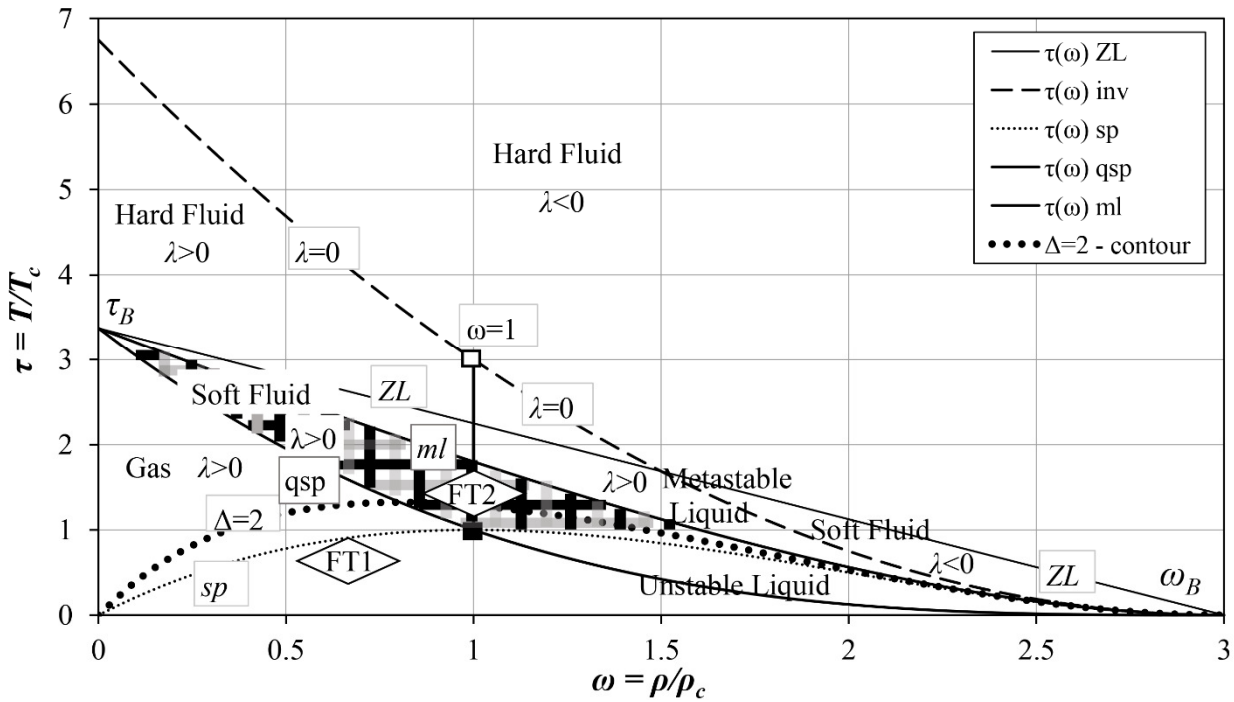




**Fig. 1.** Pressure-density  $(\pi, \omega)$ -projection of FT2-region (shown by decorated lattice) represented in terms of reduced variables:  $\pi = P / P_c$ ,  $\omega = \rho / \rho_c$  for a real fluid (see Table 1 and text for its explanation)



**Fig. 2.** Pressure-temperature  $(\pi, \tau)$ -projection of FT2-region (shown by decorated lattice) represented in terms of reduced variables:  $\pi = P / P_c$ ,  $\tau = T / T_c$  for a real fluid (see Table 1 and text for its explanation)



**Fig. 3.** Temperature-density  $(\tau, \omega)$ -projection of FT2-region (shown by decorated lattice) represented in terms of reduced variables:  $\tau = T / T_c$ ,  $\omega = \rho / \rho_c$  for a real fluid (see Table 1 and text for its explanation)

adopted analytic asymptotic expansion of vdW-EOS. This procedure is, however, not applicable just in the vicinity of actual CP. Hence, the known set of so-called classical critical indices:  $\alpha_0 = 0$ ;  $\beta_0 = 1/2$ ;  $\gamma_0 = 1$ ;  $\delta_0 = 3$  has nothing in common, strictly speaking, with the vdW-EOS itself. Besides, this famous PCS-form describes by its *subcritical part* of critical isotherm  $\tau=1$  the *actual g-branch of CXC* for many substances *within the experimental uncertainty* [6-9]. To illustrate such a striking vdW-feature of critical isotherm at  $\pi \leq 1$  we have shown it by the bold dashed curve together with the rest *supercritical part* of  $\tau=1$ -curve at  $\pi > 1$  on the single  $(\pi, \omega)$ -projection.

**2.2. Contours for definition of FT2-region in SCF-area.** We start the discussion from the most usable in the heat energetics, for example, projection  $(\pi, \omega)$ . It contains in Fig. 1 six lines termed (see Table 1) by us: 1) quasispinodal (qsp); 2) metastable liquid (ml) boundary; 3) inversion curve (inv); 4) Zeno-line (ZL); 5) spinodal (sp); 6) contour of gaussian fluctuations ( $\Delta$ ). They form three characteristic pairs of coupled contours:  $qsp/ml$ ,  $ZL/inv$ ,  $sp/\Delta$ . First one i.e.  $qsp/ml$  segregates FT2-region of NGF-phase depicted by the decorated lattice. Its lower boundary ( $qsp$ ) has been often discussed as the smooth continuation in SCF-area of the special *ridge* for the contours of constant gaussian  $\Delta$ -fluctuations [11, 12, 19, 20]. Another its plausible interpretation is provided by the known *Widom's line* with the expressible maxima of second derivatives  $\beta_T$ ,  $C_p$ ,  $\alpha_p$  (isobaric expansion) following from the chemical potential

$\mu(T, P)$  alongside the  $qsp$ -line. This interpretation is not completely consistent, however, [4] with the available near-critical experiment on  $C_p(\pi, \omega)$ -dependence, since it demonstrates the locus of maxima sooner alongside the critical isochore  $\omega = 1$ .

The upper boundary of FT2-region i.e.  $ml$ -contour was introduced by FT-model. It is crucial characteristic contour to confirm the important concept of a metastable  $ll$ -phase existing not only below  $T_c$  but, also, above it. In the certain meaning,  $ml$ -boundary of FT-model is the realization of the brilliant Bernal's idea [3, 20]. It is related to the hypothesized wide-range metastability of liquid existing up to the  $gl$ -phase states of a vanishing density  $\omega \rightarrow 0$  too. Let us note also the evident common geometric similarity of two other characteristic pairs ( $ZL/inv$ - and  $sp/\Delta$ -) of contours. This is observable only in  $(\pi, \omega)$ -projection composed of the mechanical quantities. All six curves demonstrate in this case the domelike shape with the "pseudo-critical maximum" at the respective top-points.

This total similarity fails only for the classical  $sp/\Delta$ -pair of gaussian contours in the next  $(\pi, \tau)$ - and, especially,  $(\tau, \omega)$ -projection (Figs. 2,3). The closed loop of the chosen here, by chance,  $\Delta=2$ -contour ( $\Delta=1$ -contour corresponds to the *unrealistic ideal-gas EOS-model*) is degenerated into a *singular vdW-Andrews CP* at the top of classical  $sp$ -contour on the  $(\pi, \tau)$ -plane. Such shape of CP-degeneracy is the common feature of any other gaussian  $\Delta$ -contour at its trend to  $\Delta \rightarrow \infty$ . Just this simple observation provides, to our mind, the basis for the crossover expansion of any asymptotic nonclassical criticality [1, 2]. The particular phenomenological modification of vdW-EOS in the framework of the gaussian-contours (see below Fig. 5) approach was proposed long ago by Fox [10] to include the configurational heat capacity.

FT-model's pair of FT2-boundaries ( $qsp/ml$ ) is *qualitatively different* from the above-discussed gaussian  $sp/\Delta$ -pair of FT1 not only in the  $(\pi, \tau)$ -plane (Fig. 2) but also in the  $(\tau, \omega)$ -plane (Fig. 3). The presence of non-mechanical thermal variable  $\tau$  is here crucial. The latter is the widely discussable in the context of ZL-contour [13-16]. The used long ago by Nedostup [15] concept of the so-called ideal curves was extended, then, by Ben-Amotz and Hershbach [13] as well as by other authors, in particular [14, 16], for the CP-predictive aims. We represented ZL-contour of the pseudo-ideal-gas behavior ( $Z^{ig} = 1$ ) as well as the inversion curve ( $inv$ ) with the sign of

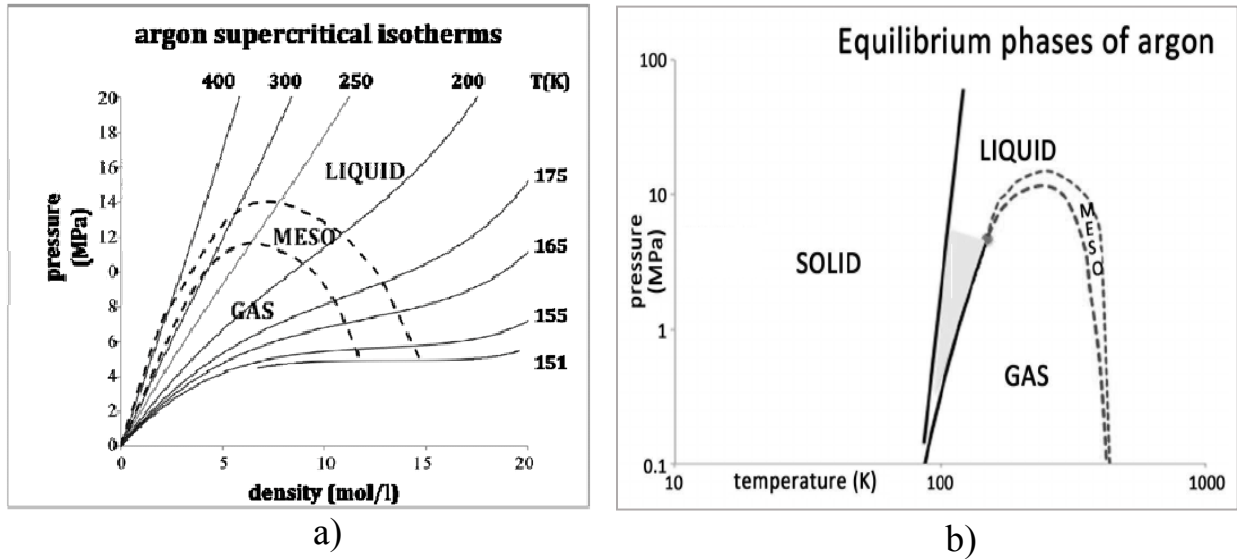
its effect ( $\lambda \lesssim 0$ ) in Figs. 1-3 only for information of a reader. These curves intersect on all projections and their impact on the predicted global congruent FT-diagram with the supposed presence of NGF-phase is negligible. The only non-trivial thing, in this context, for vdW-fluid is the consideration of both Boyle's points:  $T_B^{vdW} = (a / bR)$ - and  $\rho_B^{vdW} = (1 / b)$ -vicinities, namely, in the  $(\pi, \tau)$ - and  $(\tau, \omega)$ -planes. It seems that the widespread belief in the crucial role of the second virial coefficient  $B(T)$  at  $T \rightarrow T_B$  can be, at least, called in question if one takes into account our results represented in Figs.2,3 [17] at the respective density limit  $\omega \rightarrow 0$ .

### 3. Comparison with the relevant SCF-investigations.

**3.1. Simulated pro and con of NGF-existence in SCF-area.** Let us note that it is impossible to discuss a variety of published relevant articles on SCF-problems ([1-23] and many others) in any detail within this brief Section. However, their authors (we refer interested readers for detailed discussions to the list of cited works) have adopted, except for some exclusions [3, 5, 8], the orthodox vdW-Andrews concept of a supercritical behavior. Accordingly to it, one should consider above  $T_c$  and/or  $P_c$  only a single gibbsian phase (GPh) in which the supposedly continuous transformation of *gl*-states into *ll*-states and *vice versa* is possible along the supercritical isotherms and/or isobars. FT-diagram demonstrates (Section 2) that in a finite-volume *f*-system such a mean-field possibility is the highly idealized assumption in the wide ranges of (*P*,*T*)-parameters. We introduced the imaginable *decorated* lattice for the illustrative goal to emphasize the virtual heterogeneous structure of NGF-phase. It is formed, in accordance with FT-model, by two *coupled percolation transitions* depicted by black for *ll*-states and by grey for *gl*-states lattices. The white “voids” correspond to the about “empty” *ig*-states located inside of NGF-structure.

It is naturally to compare our construction with those for the heterogeneous SCF-states shown in Fig. 4ab and simulated by Woodcock [3] as the *meso-states*. Our interpretation of NGF- and *ll/gl*-states in Figs. 1-3 is the quite different from that proposed for the range located between upper and lower boundaries of AV- and EV-states, respectively, in [3]. The latter implies the crucial influence of a solid (*s*) molecular core on the *f*-behavior of vdW/LJ-systems. The standard vdW-terminology supposes namely a combination of “empty” (available) volumes (*v-b*) as well as of hard (excluded) volumes *b* in any *f*-state of vdW-fluid. This physically plausible concept is, however, too restrictive to imitate the heterogeneous phases. The overestimated role *either* of the only short-range attractive interactions in the asymptotic CP-vicinity [1, 2] *or* the only singular very short-range hard- (or soft-) core repulsions in the mean-field area of a triple point [3,4] is the typical feature of many SCF-investigations. Namely it leads, from our viewpoint, to the *made-up contradiction between the scaling and classical PCS-theories of CP-vicinity* and, even, to the “revolutionary” rejection from the CP-existence in the vdW-Andrews meaning [3]. In particular, we refer here the interested reader to the exciting polemics about itself CP-existence arisen recently between the adepts of the scaling theory [1, 2] and Woodcock [3] (he reported it in the open access journals). The latter author carried out the enormous set of SCF-investigations based on the comparison of the very accurate *but still unified* NIST-EOS of Ar, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O with the set of the relatively simple molecular model’s simulations (hard-spheres, square-well, augmented vdW, LJ-fluids) “to argue” the absence of a vdW-Andrews’ CP. This fictitious concept is not completely novel because yet Michels et al [22] discussed its reality long ago in the well-known experimental work of 1936 on the criticality and CXC-properties of CO<sub>2</sub>.

On the other side, it is remarkable, to our mind, result that the congruent FT-diagram (Section 2) based here on vdW-EOS corroborates by Figs. 1,2, at least, qualitatively, all bound-shapes reported in [3] (see Fig. 4) for the so-called *putative phase-diagram with the special region of mesophase* (in terminology proposed by Woodcock). This result has been obtained in the present work for Ar, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and



**Fig. 4.** Scheme of mesophase [3] based on the fundamental NIST-EOS for argon in the  $(P, \rho)$ - and  $(P, T)$ -plane (in logarithmic coordinates) represented here for comparison with the predicted FT2-region in Figs. 1 and 2, respectively

any other  $f$ -system *without appeals to an absence of a singular CP*. Moreover, the well-studied experimentally and reliably approximated by the fundamental NIST-EOS real SCF-systems are adequately described in the present work by PCS-form of Eqs.(1-9) from Table 1. They were derived for the simplest *supposedly mean-field vdW-EOS (!)*. It describes adequately at the condition  $\tau=1$  [7] the whole  $g$ -branch of Ar, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, ... (see the bold dashed curve at  $\pi < 1$  in Fig. 1):

$$\pi^{vdW} = \frac{8\tau\omega}{3-\omega} - 3\omega^2. \quad (10)$$

Its known drawbacks are, of course, the universal and unrealistic values of two coupled vdW-criteria of similarity:  $Z_c^0 = 3/8$ ,  $Ri_c^0 = 4$  for all  $f$ -systems which need the revision. Let us note, in addition, that the logarithmic scales of  $P$  and  $T$  coordinates (Fig. 4b) used in [3] are the distorting factors which prevent from the more detailed comparison of Figs. 1,2 and Fig. 4ab.

**3.2. Can NGF-concept be trusted for real SCFs - ?** FT-EOS introduces the variant of vdW-EOS revision [6-8] for SCF-region performed in terms of two actual substance-dependent PCS-criteria [8, 18]: the critical compressibility factor  $Z_c$  and the critical Riedel's factor  $Ri_c$ :

$$\pi^{FT} = \frac{Ri_c^2 \tau \omega}{2(Ri_c - 1) - (Ri_c - 2)\omega} - (Ri_c - 1)\omega^2. \quad (11)$$

The substitution of vdW-value  $Ri_c^0 = 4$  transforms Eq.(11) into the original form of Eq.(10) but the respective transformations of gaussian  $\Delta$ -fluctuations seems here to be even the more informative [8]:

$$\Delta^{FT} \equiv \frac{(\Delta N)^2}{N} = \frac{\tau}{Z_c} \left( \frac{\partial \omega}{\partial \pi} \right)_\tau^{FT} = \frac{\tau A(Ri_c, \omega)}{2Z_c (Ri_c - 1) [Ri_c^2 \tau - A(Ri_c, \omega)\omega]}, \quad (12)$$

where (see also Eq.(11)):

$$A(Ri_c, \omega) = [2(Ri_c - 1) - (Ri_c - 2)\omega]^2. \quad (13)$$

It becomes the equality:  $A(Ri_c, \omega=1) = Ri_c^2$  along the *actual critical isochore*. Hence, FT-EOS (11-13) provides the asymptotic *gaussian* SCF-divergence in the vicinity of actual CP ( $\omega_c = 1; \tau \rightarrow \tau_c = 1$ ) and explains the phenomenon of near-critical opalescence:

$$\Delta^{FT}(T, \rho_c) = \frac{\tau}{2Z_c(Ri_c - 1)(\tau - 1)} = \frac{T}{2Z_c(Ri_c - 1)(T - T_c)}. \quad (14)$$

For comparison, Sengers and co-authors [2] had applied, as the first step of the crossover vdW-transformation the classical (*cl*) gaussian fluctuation contribution to the isothermal compressibility  $\beta_T(T, \rho_c^0)$  calculated along the mean-field isochore:  $\rho_c = \rho_c^0$  of Eq.(9) (see Table 1):

$$\Delta^{cl}(T, \rho_c^0) \equiv \rho_c^0 k T \beta_T = \frac{1}{6Z_c^0} \left( 1 + \frac{C_v(T, \rho_c^0)}{2k_B Z_c^0} \right) \cdot \frac{T}{T - T_c}. \quad (15)$$

Then, the “shifted” critical temperature to its actual value:  $(T_c - T_c^0)/T_c^0$  was used by the field variant of RG-theory. The aim had been to obtain the prescribed nonclassical exponent for compressibility ( $\gamma > \gamma_0 = 1$ ) by the involvement of the actual  $Z_c$ -value instead of  $Z_c^0 = 3/8$  from Eq.(15).

Another phenomenological attempt to convert vdW-EOS so as to incorporate the Ising-like criticality was performed by Fox [10]:

$$\pi^F = \frac{3\tau\omega}{(3-\omega)Z_c} - \frac{3\omega^2}{\tau^{1/2}}. \quad (16)$$

This vdW-modification of *a unified EOS* provides the rather realistic estimates of the Riedel’s substance-dependent PCS-criterion of similarity at the actual CP ( $\omega_c = 1; \tau \geq 1$ ):

$$Ri_c^F = \frac{3}{2} \left( \frac{1}{Z_c} + \frac{1}{\tau^{3/2}} \right). \quad (17)$$

Comparison of the contours from [10] in the  $(\pi, \tau)$ - and  $(\tau, \omega)$ -planes with the  $\Delta$ -contour  $\Delta=2$  depicted in Figs. 2, 3 shows, however, the gaussian nature of such vdW-modification.

The equation derived long ago by Levanyuk for PhT2 in *s*-phases and used by Sengers and co-authors [2] for SCF supposes the divergence of  $C_v(T, \rho_c^0)$  with the gaussian exponent  $\alpha = 1/2$  too:

$$C_v(T, \rho_c^0) = C(Z_c^0, \dots) \left( \frac{T}{T - T_c^0} \right)^{1/2}, \quad (18)$$

where the dimensional amplitude  $C(Z_c^0, \dots)$  is irrelevant for our discussion. Fig. 5 taken from [8] represents the detailed comparison of macro- and mesoscopic gaussian fluctuations of density. It confirms the concept of heterogeneous fluctuations existing in SCF-area. The respective  $\Delta$ -contour was earlier called the *pseudospinodal* curve [8].

FT-model provides also the following system of two gaussian approximations for heat capacities along the actual  $\rho_c$  at  $\tau \geq 1$ :

$$C_p(T, \rho_c) = C_p^{ig} \left( \frac{\tau}{\tau-1} + 1 \right) \quad (a) \quad C_v(T, \rho_c) = C_v^{ig} \left( \frac{\tau}{(\tau-1)^{1/2}} + 1 \right) \quad (b). \quad (19)$$

The index *ig* corresponds to the *ig*-model in which *i*-degrees of molecular freedom:  $C_p^{ig} = (i/2 + 1)k_B$ ,  $C_v^{ig} = (i/2)k_B$ . These results are written for the simple approximate caloric EOSs based on the knowledge of  $C_p(P, T)$ -values for enthalpy *h* and of  $C_v(T, \rho)$ -values for internal energy *e*:

$$h(T, P) = e(T, \rho) + P / \rho \rightarrow h^{ig}(T, P^{ig} \rightarrow 0) = e^{ig}(T, \rho^{ig} \rightarrow 0) + k_B T. \quad (20)$$

It was interesting to compare in the  $(T, \rho)$ -plane of Fig. 3 the about linear contour for vdW-fluid  $h^{ig}(T, P) \approx e^{ig}(T) + P^{vdW} / \rho$  with that predicted by Nedostup [15] and simulated by Desgranges and co-authors [14] for the LJ-fluid (including the additional electrostatic interactions adopted between the point-atom charges). While such comparison (it is not shown in Fig. 3) is only of passing interest for the main here discussion of FT-diagram, its results confirm qualitatively the thermodynamic consistency not only of FT-EOS (11) but also of vdW-EOS (10) itself up to the actual CP.

The comparison of  $\Delta^{FT}$ -contours following from Eqs.(12-14) and represented in Fig. 5 (taken for  $C_2H_4$ ,  $CO_2$ ,  $C_6H_6$ ,  $H_2O$  from [8]) with those calculated by Nishikawa et al [11,12] for vdW-fluid:

$$\Delta^{vdW} = \frac{4\tau(3-\omega)^2}{36\tau - 9\omega(3-\omega)^2} \quad (21)$$

seems to be also rather informative. Only the formers predict the supercritical divergence of gaussian fluctuation located between the actual  $T_c$ - and vdW  $T_c^0$ -values (see also the crossover approach of Eq.(15) developed in [2]). We termed earlier the  $\Delta^{FT}$ -contours as *pseudospinodal* (*psp*) [8] since the similar divergence of gaussian fluctuations of density is observable alongside the classical *sp*-contour at  $T \leq T_c$  shown in Figs. 1-3. At the same time *qsp*- and *ml*-contours of FT2-region demonstrate *the qualitatively different shape* in comparison with the gaussian  $\Delta^{vdW}$ -contours (Table 1). Namely, these curves segregate the wide segment of SCF-plane identified by FT-diagram as the NGF-phase and FT-2 region, respectively. Taking into account their crucial role for the substance-dependent calculations, we represented below the FT-refinement of *ml*-contour Eq.(2) for vdW-fluid just in the  $(\tau, \omega)$ -plane:

$$\tau_{ml} = \frac{18Z_c(1 - Z_c\omega)^2}{2 - Z_c\omega}. \quad (22)$$

It seems that the revealed so point of intersection between the (not shown in Fig. 3) *saturated l-branch*  $\rho_l(T)$  (see Fig.5) and this universal FT-boundary of a *liquid metastability* was the main cause for “*rejecting*” of a singular CP-existence in [3]. Two asymptotic trends following from Eq.(23) are obvious [17]:

$$\rho_B(T \rightarrow 0) = \rho_c / Z_c \quad (a) \quad T_B(\rho \rightarrow 0) = 9T_c Z_c \quad (b). \quad (23)$$

They are widely discussible in the predictive ZL-methodology [13,16,18].

**4. Conclusions.** The notions of global FT-diagram including FT1- and FT2-regions of NGF-phase represented by Figs. 1-3 can be quite useful to develop the advanced combined theory of SCF. FT-diagram provides the fluctuation insight into the conventional PhT1- and PhT2-concepts and their idealized spatial structures too. In particular, both subcritical (FT1) and supercritical (FT2) regions are *two-dimensional* manifolds on the planes of all measurable volumetric PVT-variables:  $(P, \rho)$ ,  $(P, T)$  and  $(T, \rho)$ . This distinction from PhT1-model is especially notable in the  $(P, T)$ -plane where NGF-interphase is bounded [7-9] by two *bubble*  $P_b(T)$  and *dew*  $P_d(T)$  curves instead of a single deterministic *vapor pressure curve*  $P_v(T)$  implied by the classical VLE-theory. Both above curves cross one another at the actual singular CP in which the *gibbsian phase rule is, of course, fulfilled*.

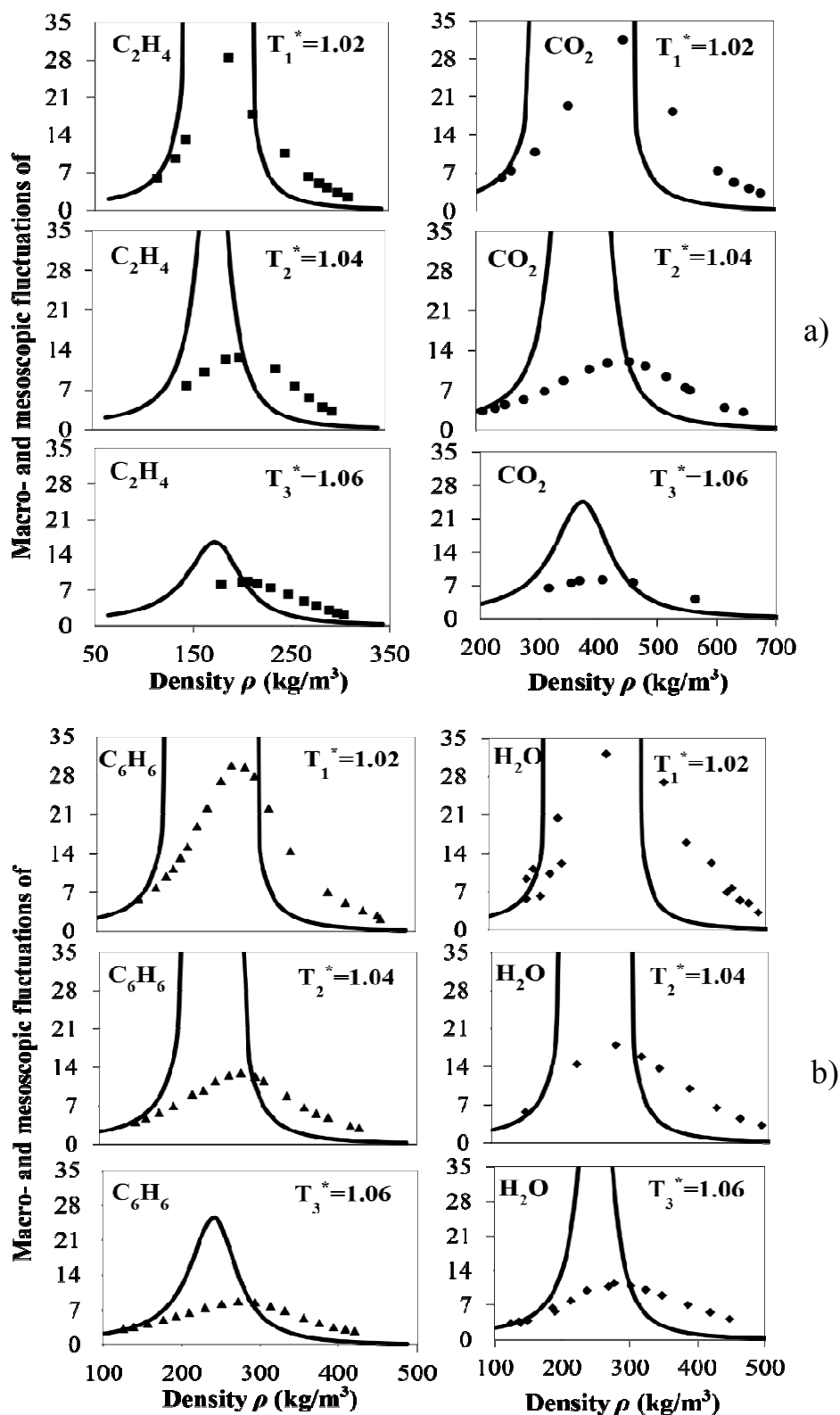
It is interesting to note that some authors [19] have used even the rather controversial interpretation of the standard equilibrium abbreviation *PVT* (*physical-vapor transport*) to emphasize the hypothesized *dynamical* nature of criticality. The aim was to develop the “revised” dynamical version of vdW-EOS for the vicinity of vdW-Andrews CP in which one a priori adopts the adequacy of the equilibrium chemical potential  $\mu(T, P)$ . Simultaneously, this approach admits the reality of an Euler-Lagrange time-dependent equation for both conjugated densities of mass  $\rho(T, P; t)$  and entropy  $\sigma(T, P; t) = \rho(T, P; t)s$  interconnected by the differential thermodynamic Gibbs-Duhem identity for the First Law:

$$dP = \rho d\mu + \sigma dT. \quad (24)$$

The list of references cited in [19] shows that T.Ma and S.Wang had published, for the first time, their dynamical vdW-EOS’ “version” *at 2008*. In particular, they introduced the combined *density/entropy order parameter*  $u = (\rho - \rho_0, \sigma - \sigma_0)$  in their PVT-abbreviated dynamical model. They supposed in conclusion the existence of *general asymmetry principle of fluctuations* and PhT3-reality.

We inform a reader that the similar concepts were developed by one of us (V.B.R.) in detail about twenty years earlier (see, for example, [23] and its list of cited works). Besides, the essential but slightly changed notions used by Ma and Wang such as the *order-disorder parameter* and *global fluid asymmetry* may be easily found in the cited here works of FT-model [6-9]. In any case, it seems to be worth-





**Fig. 5.** Comparison of isothermal gaussian (macroscopic) and non-gaussian (mesoscopic) fluctuations predicted by FT-EOS [8] for  $Z_c$ ,  $Ri_c$  (solid lines) with SAXS-experimental data (points) obtained by Nishikawa et al [11,12] and described by vdW-EOS [10] in which  $Z_c^0 = 3/8$  and  $Ri_c^0 = 4$ . The locus of SAXS-ridge in [11,12] coincides, practically, with the supercritical  $l$ -branch of FT-EOS (see Conclusion)

while to compare the final conclusions of aforementioned authors [19] with those reported in the present work.

To our mind, the attempt to expand the Ehrenfest classification of PhTs into SCF-region by the steps: 1) “the gas-liquid coexistence-curve can be extended beyond the Andrews critical point and 2) the transition is *first order* before the critical point, *second order* at the critical point, and the *third order* beyond the Andrews critical point” is, in general, erroneous due to its non-thermodynamic nature. Both thermodynamic potentials:  $f(T, v)$  and  $\mu(T, P)$  termed *the Helmholtz’s and Gibbs’ free energies*, respectively, are not applicable, strictly speaking to the description of *any* non-equilibrium states. Macroscopic fluctuation thermodynamics of a finite-volume [23] has to operate under the Second Law constraint, which requires only the positive values of heat capacities:  $C_P \geq C_V > 0$  and compressibilities  $\beta_T \geq \beta_S > 0$  at any temperatures. This requirement excludes, as a matter of fact, from the conventional equilibrium PhT-theory such anomalous vdW-area of PhT1 with the negative compressibility as the *spinodal decomposition segment* located between two branches of *sp*-contour in Figs. 1-3. From this viewpoint, the reference in [19] to the work of Nishikawa et al [11,12] on the vdW-ridge in SCF-region (see its discussion in Section 3 and Fig. 5 for comparison with FT-model) is not convincing. One should not consider such ridge as the “experimental discovery” which “seems to the locus of a higher-order phase transition”. Moreover, any explicit (i.e. model-dependent) calculations of the third-order derivative with respect to the temperature (i.e.  $[\partial C_P / \partial T]_{\rho_c}$ ) of the Gibbs’ energy  $\mu(P, T)$  cannot be *pro* or *con* proof of the PhT3-existence.

By contrast, FT-diagram identifies the above fluctuation ridge with *qsp*-contour, i.e. the lower boundary of NGF-phase. Its upper boundary, i.e. *ml*-contour separates the heterogeneous FT2-region from the *metastable* super- and subcritical *l*-phase. The structure of latter is evidently about homogeneous, i.e. gibbsian GPh’s one. Below  $T_c$ , namely, FT-boundary of Eqs.(22,23) predicts with the reasonable accuracy the most reliable experimental data on a liquid metastability [20,21]. The main tool for its description in term of FT2-region is the reference model of vdW-fluid (Table 1) refined by FT-EOS (11-13). It is highly desirable to corroborate and confirm the reported here FT-estimates by the controllable relevant simulations of *mesoscopic* (nano-) *volumes*. The implied possibility of superposition of the a priori unknown global congruent PhT-diagram (with its *g*-, *l*-, *s*-GPhs-regions and the respective NGF-regions) on the predicted here FT-diagram seems to be quite promising and challenging problem for the further investigations.

The title of the fundamental Gibbs’ work published 140 years ago was “About equilibrium of heterogeneous substances”. The conventional notion of GPh complemented by the concept of NGF-existence provides the new insight into the “old” problem of VLE-transition occurred in the finite-volume real *f*-systems.

### References:

1. *Levelt Sengers J.M.H.* Critical behavior of fluids: concept and applications, in *Supercritical Fluids*, E.Kiran and J.M.H.Levelt Sengers (eds.), (1994) US Government (Printed in the Netherlands) – P. 3-38.
2. *Kostrowizka-Wyczalkowska A.K., Sengers J.V., Anisimov M.A.* Critical fluctuations and the equation of state of van der Waals // *Physica A.* – 2004. – Vol. 334– P. 482-511.
3. *Woodcock L.V.* Thermodynamics of criticality: percolation loci, mesophases and a critical dividing line in binary-liquid and liquid-gas equilibria // *Journal of Modern Physics* 7. – 2016. – P. 760-773.
4. *Brazhkin V. V., Fomin Yu. D., Lyapin A. G., Ryzhov V. N., Trachenko K.* Two liquid states of matter. A dynamical line on a phase diagram // *Phys.Rev.E.* – 2012. – Vol. 85. – P. 1-17.
5. *Goodyear G., Maddox M. W., Tucker S.* Correlation between local and long-range structure in compressible supercritical Lennard-Jones fluids: state-point dependence // *J. Phys. Chem.* – 2000. – Vol. 104 B. – P. 6258-6265
6. *Rogankov V. B., Boshkov L. Z.* Gibbs solution of the van der Waals-Maxwell problem and universality of the liquid-gas coexistence curve // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 4. – P. 873-878.
7. *Rogankov V. B., Levchenko V. I.* Global asymmetry of fluids and local singularity in the diameter of the coexistence curve // *Phys. Rev. E.* – 2013. – Vol. 87. – P. 1-24.
8. *Rogankov V. B.* Fluctuational-thermodynamic interpretation of small angle X-ray scattering experiments in supercritical fluids // *Fluid Phase Equilibria* 383. – 2014. – P. 115-125.
9. *Rogankov Jr. O. V., Mazur V. A., Shvets M. V. and Rogankov V. B.* Re-established congruent vapor-liquid diagram of alkali fluid metals as alternative to crossover VLE-interpretation // *Fluid Phase Equilibria* 466. – 2018. – P. 79-88.
10. *Fox J. R.* Method for construction of nonclassical equation of state // *Fluid Phase Equilibria.* –1983. – Vol. 14. – P. 45-53.
11. *Nishikawa K., Morita T.* Fluid behavior at supercritical states studied by small-angle X-ray scattering // *J. of Supercritical Fluids.* – 1998. – Vol. 13. – P. 143-148.
12. *Nishikawa K., Kusano K., Arai A.A.* Density fluctuations of a van der Waals fluid in supercritical state // *J. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 118. – P. 1341–1346.
13. *Ben-Amotz D., Herschbach D.R.* Correlation of Zeno (Z=1) line for supercritical fluids with vapor-liquid rectilinear diameters // *Israel J. of Chemistry (online).* – 1996. – Vol. 30. P. 1-2.
14. *Desgranges C., Margo A., Delhommelle J.* Ideality contours and thermodynamic regularities in supercritical molecular fluids // *Chem. Phys. Lett.* – 2016. – Vol. 658. – P. 37-42.
15. *Nedostup V. I.* Classical ideal curves in the phase diagram for simple substances // *High Temperature.* – 2015. – Vol. 53. – P. 62-67.
16. *Apfelbaum E. M., Vorob'ev V. S. and Martynov G. A.* Triangle of liquid–gas states // *J. Phys. Chem. B*110. – 2006. – P. 8474-8480.
17. *Rogankov O. V., Rogankov V. B.* Can the Boyle's and critical parameters be unambiguously correlated for polar and associating fluids, liquid metals, ionic liquids? // *Fluid Phase Equilibria.* – 2017. – Vol. 434. – P.200-210.

18. Rogankov O. V., Mazur V. A., Rogankov V. B. The critical parameters and congruent vapor-liquid diagram of ten metallic alkali and alkaline earth fluids and one H-bond organic (methanol) // Fluid Phase Equilibria. – 2018. – Vol. 455. – 15-23.
19. Ma T. and Wang S. Third-order gas-liquid phase transition and the nature of Andrews critical point // AIP Advances. – 2011. – Vol. 1. – P. 1-20.
20. Filippov L.P. Methods of Calculation and Prediction for Thermophysical Properties. – Moscow Univ. Publ., M., 1988. – 250 p.
21. Lienhard J.H., Shamsundar N., Biney P.O. Spinodal lines and equations of state: A review // Nuclear Engineering and Design. – 1986. – Vol. 95. – P. 297-314.
22. Michels A., Blaisse B., Michels C. // Proc.R.Soc.London A160. – 1937. – P. 358-375.
23. Роганков В. Б. Флуктуационная теория термодинамической поверхности флюидных состояний // Диссертация докт.-физ-мат. наук, Ленинград, 1991. – 212 с.

**Роганков В. Б., Швець М. В., Роганков О. В., Чікункова Т. О.**

**Надкритична гетерогенна наноструктура флюїдів.**

**Частина 1. Діаграма флуктуаційних переходів у негіббсівських фазах**

### **АНОТАЦІЯ**

Запропоновано нову концепцію області надкритичної флюїдної поведінки щоб пояснити сукупність нових експериментальних і чисельних результатів, в яких загальноприйнята теорія асимптотичного скейлінгу та її розширення на більший інтервал параметрів досягають межі придатності. Існування гетерогенної стаціонарної наноструктури ґратового типу в широких діапазонах надкритичних властивостей, що була названа не-гіббсівською фазою флюїду, було запропоноване В.Б.Роганковим у рамках моделі ФТ (флуктуаційної термодинаміки). ФТ-модель стверджує, що аналогічна не-гіббсівська фаза існує і нижче критичної температури в будь-якому реальному (тобто скінченно-об'ємному) переході пара-рідина. Ця робота встановлює геометричну форму і положення точних границь для надкритичної не-гіббсівської фази на фазовій діаграмі, що підтверджується набором нещодавно опублікованих експериментальних і модельних результатів. Коротко кажучи, загальна надкритична область флюїду складається з розбавленої газоподібної гіббсівської гомогенної фази і щільної рідинноподібної гіббсівської гомогенної фази, відокремлених одна від одної гетерогенною (щонайменше, в наношарах скінченного об'єму) пароподібною фазою. Практичне використання такої структури може бути досить перспективним у багатьох сферах застосування. Це ствердження, звичайно, не обмежено лише відомими досягненнями в практичному здійсненні процесів надкритичної екстракції.

**Ключові слова:** надкритичний флюїд, гетерогенні (негіббсівські) фази, модель флуктуаційної термодинаміки

**Роганков В. Б., Швец М. В., Роганков О. В., Чикункова Т. А.**

**Сверхкритическая гетерогенная наноструктура флюидов.  
Часть 1. Диаграмма флуктуационных переходов в негиббсовских фазах**

**АННОТАЦИЯ**

*Предложена новая концепция сверхкритической флюидной (СКФ) области с целью интерпретации ряда экспериментальных и полученных численными методами наблюдений, в которых использование принятой асимптотической теории скейлинга и ее кроссоверного расширения достигает предела применимости. Существование устойчивой, решеточного типа, гетерогенной наноструктуры в широких интервалах сверхкритических параметров, названной негиббсовской флюидной (НГФ)-фазой, было гипотетически сформулировано В.Б. Роганковым в рамках модели флуктуационной термодинамики (ФТ). С помощью ФТ-модели было доказано, что подобная НГФ-фаза существует также при температурах, меньших критической в любой реальной системе конечного объема, вблизи от наблюдаемого в ней паро-жидкостного равновесного (ПЖР) перехода. В настоящей работе установлены точные границы и расположение сверхкритической НГФ-фазы на диаграмме состояний, подтвержденные недавно опубликованными результатами эксперимента и численных симуляций. В главном, область СКФ образуется сегментами разбавленной газо-подобной (почти гомогенной) гиббсовской фазы и плотной, жидкостно-подобной (гомогенной) гиббсовской фазы, отделенных одна от другой областью гетерогенной (по меньшей мере, в наномасштабах конечных объемов) НГФ-фазы пар-жидкостного типа. Практическое использование информации о такой универсальной СКФ-структуре может быть очень перспективно для многочисленных прикладных задач. Данный подход явно не ограничен только известными преимуществами проведения процессов сверхкритической экстракции.*

**Ключевые слова:** *сверхкритический флюид, гетерогенные (не-гиббсовские) фазы, модель флуктуационной термодинамики.*

UDK 536.7

**Rogankov V. B., Shvets M. V., Rogankov O. V., Chikunkova T. A.**

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

*E-mail: [yrogankov@yandex.ua](mailto:yrogankov@yandex.ua)*

## **Supercritical heterogeneous nanostructure of fluids. Part 2. Its potential impact on creation of coupled stirlings with intermediate regeneration of heat**

*New concept of a supercritical fluid (SCF) region is proposed to explain the set of experimental and numerical observations in which the conventional asymptotic scaling theory and its crossover extension achieve the limit of applicability. An existence of heterogeneous steady nanostructure in the wide ranges of supercritical parameters termed the non-gibbsian fluid (NGF)-phase was hypothesized by one of authors (V.B.R.) in the framework of FT (fluctuational thermodynamics)-model. The practical usage of a such structure may be quite promising. In particular, the proposed here concept of the Coupled Supercritical Heterogeneous (CSH)-stirling engine might be, in principle, realized. It is composed by two coupled stirling-rallis type cycles with the standard regeneration devices and, additionally, with the intermediate (internal) recuperation of heat. The closed construction of both sub-cycles and of the proposed CSH-stirling, in total, is its advantage in comparison with the external forms of recuperation in the open cycles. Thus, our aim is the usage of the established NGF-properties to formulate the concept of an effective stirling-type cycle with the most appropriate working fluid SCF/CO<sub>2</sub> (carbon dioxide) instead of the conventional here He (helium) and H<sub>2</sub> (hydrogen) working fluids.*

**Keywords:** *fluctuation transition diagram, Stirling-Reilis type cycles, regeneration and internal heat recovery, environmental safety of closed thermal cycles.*

**1. Introduction** The widespread belief is that in SCF-area (we use in this part of article the terminology and abbreviations of the previous part [14]) the sharp distinction between *gl*- and *ll*-states similar to the observable difference between a subcritical *l*-phase and a subcritical *g*-phase disappears completely was called in question by the FT-diagram [14]. In accordance with the formulated *FT2-region's* concept, one cannot transform continuously *gl*-state of SCF into its *ll*-state and *vice versa* by only change of controllable (*P, T*)-parameters, i.e. without entering the FT2-region of NGF-phase. Its non-gibbsian, heterogeneous, locally-steady structure arises up to the higher limit of reduced pressure:  $\pi_{max} \approx 4$  achievable at reduced temperature:  $\tau_{max} \approx 2$  along the critical isochore:  $\omega = 1$  of vdW-fluid (see Figs. 1, 2 in [14]). We claim now that namely this distinguishable feature of SCF makes it to be the fine-tunable *f*-system for a variety of aims. The term *compressible SCF-regime* used by Goodyear et al [15] for the similar simulated and *apparently heterogeneous* distributions of density seems to be adequate just for FT2-region. One may only complemented it by the property of the *rapidly heat-transferable SCF*. This addition is essential if the heat-engine should be created for the SCF-working fluid.

We have supposed earlier that the classical phenomenology of a *spinodal decomposition* as well as a *homogeneous nucleation* of metastable GPhs typical for PhT1 have nothing in common with the hypothesized steady spatial structure of NGF. It is located in SCF-area within the exact *qsp/ml*-boundaries [14]. Its simulated snapshots look like the certain decorated lattice with three types of nano-cells filled by *gl*-, *ll*- and *ig*-contents. To obtain such a supposedly inter-percolation structure we used the finite-range, well-determined by CP-parameters of a real substance LJ/FT-

potential [16]. The advantage of FT-methodology is also explainable by the revealed local correlation between the *density order parameter* (simulated by FT-model)  $\Delta\rho$  and the specific (or molar) *entropy disorder parameter*  $\Delta s$  (introduced in our previous works [17-20]). The described NGF-structure of a coupled order-disorder state appears suddenly at the instantaneous quench of *gl-* or *ll-*gibbsian GPhs-states into FT2-region. Then, its evolution leads rather rapidly to the stationary (i.e. the independent explicitly on time) heterogeneous “landscape”.

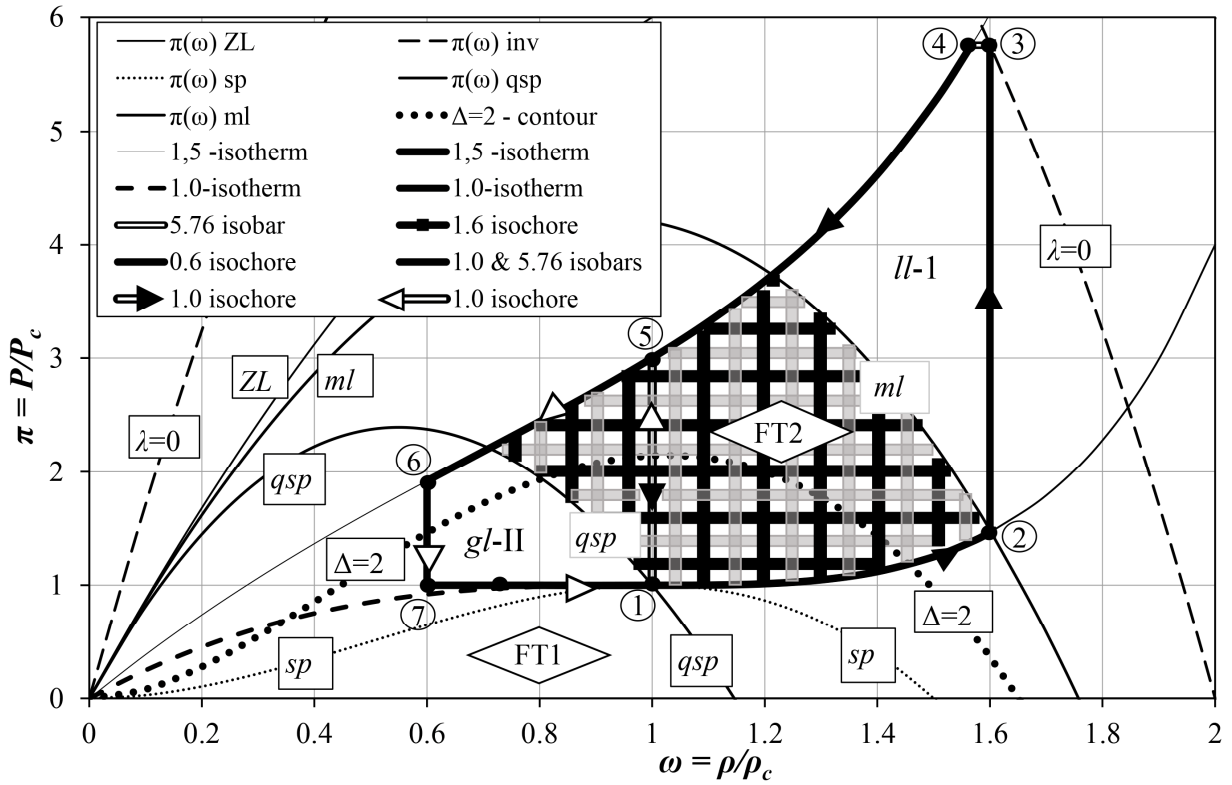
To the best of our knowledge, the highly effective closed Stirling cycle is recommended for the practical realization exclusively with the very light and low-temperature working fluids such as H<sub>2</sub>, He or, even, air [1]. Its process at the typical ranges of  $\Delta T$  and  $\Delta P$  is localized in the wide area of *Hard Fluid* (i.e. outside of ZL-contour restricting the area of Soft Fluid – Figs. 1-3 of [14]). At first sight, this choice is appropriate if one takes into account the known advantages of the standard thermo-physical coefficients for the light SCFs in comparison with those for steam (H<sub>2</sub>O) and/or for carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). However, the enormous mass and gabarits of formers working on H<sub>2</sub> and He are the main obstacles for their wider usage.

On the other side, the intensive modern development and discussion of the supercritical Rankine and Brayton cycles [2-5] for the gas turbines is based, mainly, on such working fluids as CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. Thus, authors [2] had not even included H<sub>2</sub> and He in the long list of 35 perspective SCFs for this aim. They were recommended for the so-called *transcritical Rankine cycle* [6] entering the high-temperature two-phase PhT1-region to provide an effective condensation process. This transcritical approach is, of course, explainable but the above constraints concerning the Stirling heat-engine seem to be too restrictive. In particular, as a working SCF-fluid for stirlings, CO<sub>2</sub> has the apparent advantages of the moderate CP-parameters, stability, low cost and, even, the relatively little environmental impact. The wider usage of CO<sub>2</sub> by developing more advanced stirlings could increase the efficiency of heat-engines and reduce the climate-damaging effect widely discussable in the problem of CO<sub>2</sub>-emission.

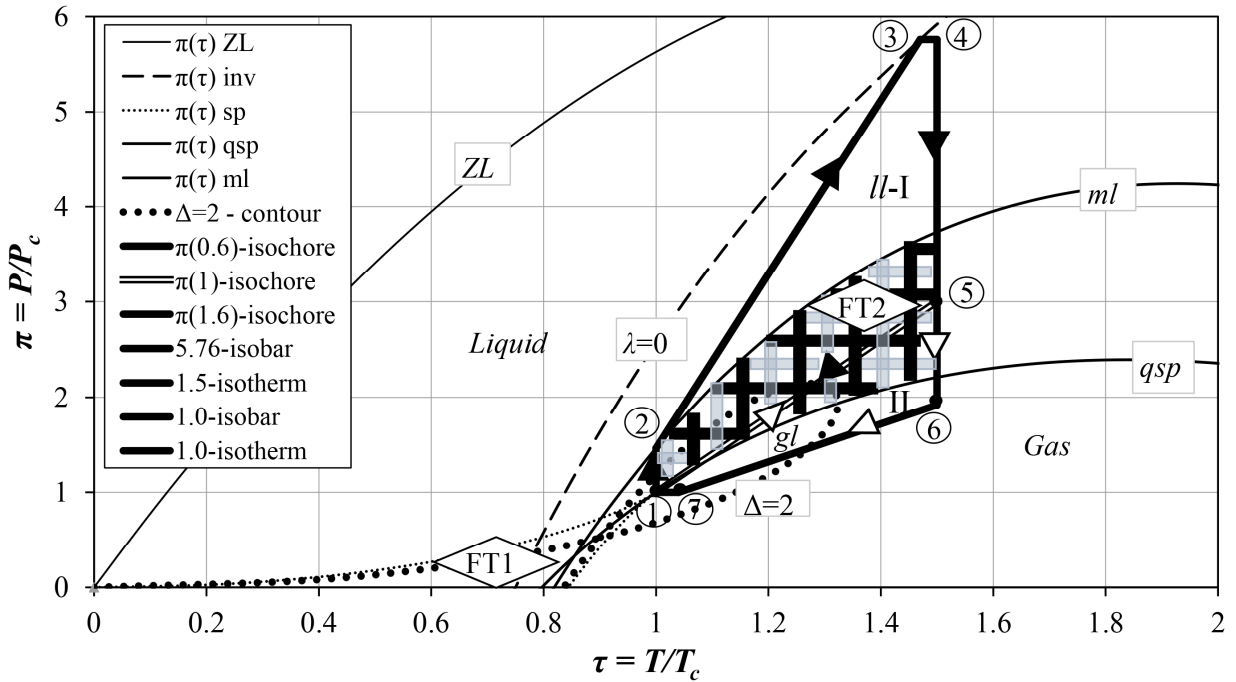
In this work an attempt “to shift” the traditional position of the Stirling cycle for He and H<sub>2</sub> namely to the FT2-region for CO<sub>2</sub> will be discussed (Section 2). The goal is to use its advantages by means of the SCF/CO<sub>2</sub>-working fluid and to avoid the known drawbacks of a *Hard Fluid* processing for H<sub>2</sub> and He. The simplified and appropriate for the express-analysis of any *cycle/substance* FT-methodology of the caloric estimates will be proposed in Section 3. It is applicable to predict with the reasonable accuracy the parameters of characteristic knot-points as well as to construct the heat ( $T,s$ )-configuration of a cycle without the formidable caloric calculations based usually on the complex empirical thermal or fundamental EOS.

## 2. Configuration of Coupled Supercritical Heterogeneous (CSH) stirling in FT-diagram

**2.1. Reduced PCS-correlation and location of the recommended CSH-stirling.** The ideal cycle proposed by Stirling is composed of two isotherms and two isochores while the most popular in SCF-area ideal Brayton cycle of a gas turbine –

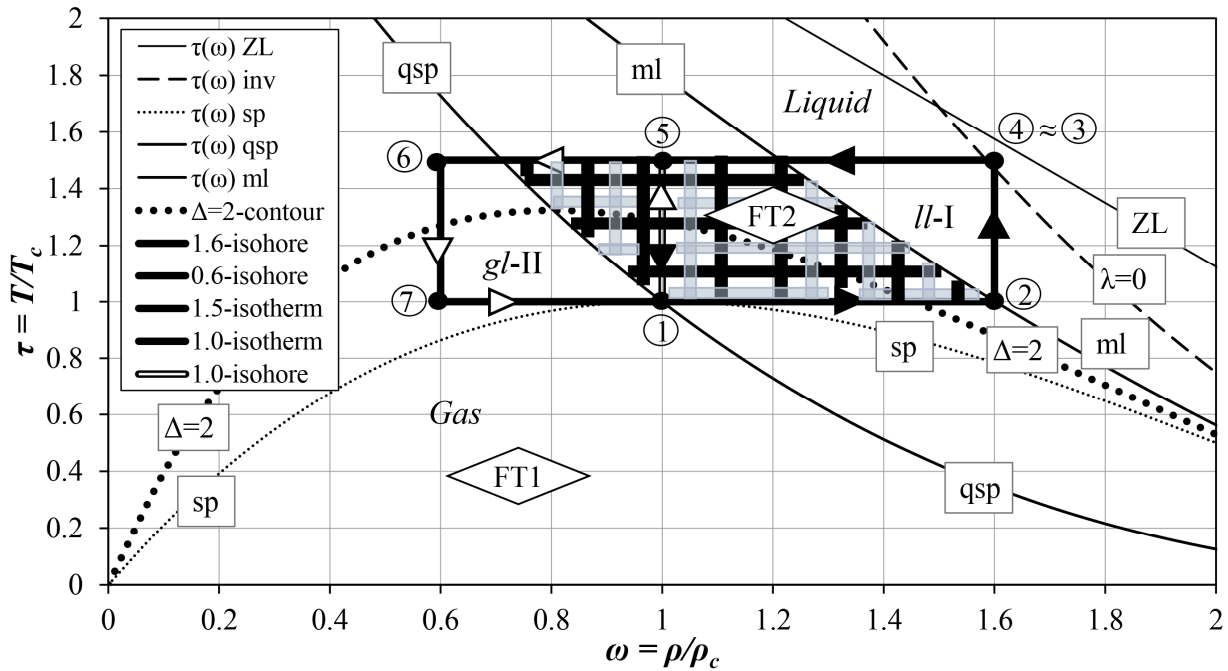


**Fig. 1.** Configuration of CSH-stirling and its ①→②→③→④→⑤→① I sub-cycle and ①→⑤→⑥→⑦→① II sub-cycle in *gl*(II)-, *ll*(I)-regions of SCF in reduced  $(\pi, \omega)$ -plane (see also Fig. 1 in [14])



**Fig. 2.** Configuration of CSH-stirling and its ①→②→③→④→⑤→① I sub-cycle and ①→⑤→⑥→⑦→① II sub-cycle in *gl*(II)-, *ll*(I)-regions of SCF in reduced  $(\pi, \tau)$ -plane (see also Fig. 2 in [14])





**Fig. 3.** Configuration of CSH-stirling and its ①→②→③→④→⑤→① I sub-cycle and ①→⑤→⑥→⑦→① II sub-cycle in *gl*(II)-, *ll*(I)-regions of SCF in reduced  $(\tau, \omega)$ -plane (see also Fig. 3 in [14])

two isobars and two isentrops. This distinction is essential to emphasize that former is, in principle, more realizable as the actual economic engine than latter. Indeed, the presence of *internal regenerator* (Stirling himself called it *economizer* because the fuel economy) is the distinctive feature of stirlings and ericsons but not of the gas-turbine or Brayton cycle with the *external*, at best, *regeneration (recuperation)* of heat. Such notice is useful to explain our attempt to augment the internal regeneration of the proposed CSH-stirling by the configuration of two coupled sub-cycles I and II shown in Figs. 1-3.

Two opposite directions of the *internal regeneration* in I-st (main) sub-cycle (black arrow-down) and II-nd (subsidiary) sub-cycle (white arrow-up) should coincide with the critical isochore  $\omega=1$  to use its promising FT2-properties. Such properties are, first of all, the divergences of compressibilities and heat capacities at CP. Let us stress here that we do not intend to compare in any detail the different types of cycles and especially the devices of heat supply and/or heat rejection with the external recuperation. Instead of this, we admit that both coupled I and II sub-cycles are localized between two common heat reservoirs with the same higher and lower fixed temperatures:  $\tau_{max}$  and  $\tau_{min}$  preventing thermal equilibrium in both ones. Hence, the certain analogy of the proposed CSH-sub-cycles in SCF-region with the known functioning of a *heat-pipe* within the fixed temperature difference in the range of PhT1 should become obvious. Moreover, we suppose that one may tune the above higher and lower temperatures of reservoirs to induce inside of the given sub-cycles (and, as a result, in the total CSH-stirling) the steady *nonequilibrium phase SCF-transition*.

Any phenomenological generalization of the well-known Ginzburg-Landau potential [7, 8] is not relevant here to adopt the above interpretation of the CSH-stirling.

Strictly speaking, the cycle depicted in Figs. 1-3 is only a little more complex than the simplest ideal stirling. It contains additionally two fragments of the higher isobar  $\pi_{max}$   $3 \rightarrow 4$  (I) and the lower isobar  $\pi_{min} = \pi = 1$  (II) introduced to provide the optimum maintenance of the given temperature range:  $\Delta\tau = \tau_{max} - \tau_{min}$ . Thus, I-st (main) sub-cycle is formed by the lower (critical) isotherm  $1 \rightarrow 2$  ( $\tau_{min} = \tau = 1$ ) of a *condensation-like process* located completely within FT2-region. The next stage is the isochoric *heating-compression*  $2 \rightarrow 3$  at the maximum chosen density  $\omega_{max}$  of a *Soft Fluid ll-phase*. It is combined with the short fragment of an isobaric *expansion*  $3 \rightarrow 4$  to tune accurately the given higher temperature at the start of an isothermal *vaporization-like process*  $4 \rightarrow 5$ . Heat consumed by the working SCF from the upper external source-reservoir  $\tau_{max}$  expands sharply the gibbsian *ll-phase* and transforms it at the finish of  $4 \rightarrow 5$  process into the *heterogeneous vapor-like (vl)* structure of FT2-region. At last, the iso-choric *cooling-expansion*  $5 \rightarrow 1$  occurred along the critical isochore concludes the I-st sub-cycle exactly at CP-location.

A combination of isochore with isobar similar to that depicted in points 3 and 7 is usually the sign of a so-called Rallis (or the generalized Carnot) cycle [1]. However, the implied meaning of such combination in the subsidiary II-nd sub-cycle is essentially other than that in the main I-st sub-cycle. To explain the distinction let us pay attention to the certain topologic similarity of the total CSH-shape with the well-known steam Rankine cycle [9] operating inside of two-phase PhT1-region. Although belonging to the different regions of a phase diagram, both ones have the similar isothermal *vaporization* and isothermal *condensation* stages. Both ones should supposedly coincide below  $T_c$  with the respective isobaric stages. This classical concept of PhT1 with a subcritical *isotherm-isobar* existing within two-phase region between the idealized gibbsian *g-and l-phases* GPhs implies the equality of chemical potentials and the gibbsian phase rule. It leads also to the set of rather meaningless theoretical infinities for measurable (i.e. finite *in situ*)  $\beta_T, \alpha_p, C_p$ -derivatives in any *finite-volume* two-phase system. Another its consequence is, most likely the “revelation of dividing line” by Woodcock [23] on the topmost segment of CXC in the  $(P, \rho)$ -plane located from the side of *l-phase*.

From a formal quantitative viewpoint it is actually the hard task to distinct the location of critical isotherm from the critical isobar in the FT2-region if one of the coordinates is the orthobaric density of *l-phase*  $\rho_l(T)$  (Figs. 1, 3). On the other side, such a distinction between the shapes of  $P_c$ - and  $T_c$ -loci is easily observable by FT-model from the side of *g-phase*. Indeed, it is shown in Fig 1 by the bold dashed line that the orthobaric  $\rho_g(T)$ -branch of real *f-systems* is identifiable with the vdW-critical isotherm  $\tau=1$ . In the  $(P, \rho)$ -plane its critical index is the classical value  $\delta_0 = 3$  while the supposed flattening of the non-classical isotherm  $T_c$  gives the higher scaling estimation  $\delta \approx 9/2$  [21, 22]. FT-model admits that such flattening is re-

lated with the uncertainty of the experimental critical isothermal data  $P(\rho, T_c)$  obtained by their extrapolation in the hardly measurable region of the near-critical g-phase [9].

In any case, the subsidiary II-nd sub-cycle is composed by two isochores ( $\omega_{min}$  and  $\omega=1$ ), one isotherm ( $\tau_{max}$ ) and one (critical) isobar ( $\pi_{min} = \pi = 1$ ). The total CSH-stirling, as a result, demonstrates the formal similarity with the Rallis cycle but its condensation-like process is combined by two critical segments of  $P_c$ - and  $T_c$ -loci.

**2.2. Proposed scheme of CSH-stirling and its regeneration.** For the convenience of reader all characteristic (recommended) knot-points as well as the changes of parameters along the isolines shown in Figs. 1-3 are represented in Table 1. We assume below that their values are applicable to real SCFs as well. To obtain the comprehensive initial estimates for the further development of CSH-stirling working on the real SCFs (Section 3), we have introduced the new criterion of the *local thermophysical perfection*  $\gamma^{FT}$  for the *direct*  $\gamma_H^{FT}$  and *reverse*  $\gamma_C^{FT}$  Stirling cycles ( $H$  denotes here *heating* and  $C$  – *cooling*):

$$\gamma_H^{FT} = \frac{P}{T} \left( \frac{dT}{dP} \right)_H = \left[ \frac{P\delta v}{\delta q} \right]_H \quad (a) \quad \gamma_C^{FT} = \frac{T}{P} \left( \frac{dP}{dT} \right)_C = \left[ \frac{\delta q}{P\delta v} \right]_C \quad (b), \quad (1)$$

The ratio of the obtained useful work of engine to the supplied heat in Eq.(1a) and of the removed heat of cooling to the required work in Eq.(1b) corresponds to the efficiency of the *infinitesimal heat engine* (H) and to the *infinitesimal cooling device* (C), respectively. Both above equalities for the universal criterion  $\gamma^{FT}$  follow from the old but less known (in comparison with the conventional Clausius (Cl) one) formulation of the Second Law proposed by Horstmann (Hr):

$$\delta q = \left[ T \frac{dP}{dT} \delta v \right]^{Hr} \quad (a) \quad \delta s = \left[ \int \frac{dq}{T} \right]^{Cl} \quad (b). \quad (2)$$

This remarkably deep formulation emphasizes the compatible role of two controllable parameters ( $P, T$ ) for any types of the energy transformation. It is completely consistent with the Joule's notion of the mechanical equivalent of heat. The determinative role of pressure is certainly underestimated by the purely caloric formulation of Eq.(2b). It is based, however, on the fundamental Clausius' definition of a *reversible* specific entropy  $s$  [J/kgK]. The possible choice of its unmeasurable by the direct thermophysical experiment initial value at CP will be discussed in Section 3. Obviously that the standard differential Clausius-Clapeyron equality derived [11] from the postulated assumption along the vapor-pressure curve  $P_v(T)$ :  $d\mu_g(T) = d\mu_l(T)$  is simply the particular *finite-difference realization* of Eqs.(1,2). It is applied to the supposedly reversible PhT1 occurred in vapor  $v$ -phase:

$$\gamma_v^{FT} = Ri_v^{FT} \equiv \frac{T}{P_v} \cdot \frac{dP_v}{dT} = \frac{\Delta h}{P_v \Delta v}. \quad (3)$$

**Table 1.** Parameters of knot-points and their changes along isolines.

*)	knot	$\tau$	$\pi$	$\omega$	$\Delta T = T_j - T_i, \Delta P = P_j - P_i, \Delta \rho = \rho_j - \rho_i$
C/RG	(I)1(II)	1.0	1.0	1.0	$\pi_{min} = 1.0$
					$-\Delta T = 0.04 T_c$ [K] $+\Delta \rho = 0.4 \rho_c$ [kg/m <sup>3</sup> ]
C	(I)2	1.0	1.48	1.6	$\tau_{min} = 1.0$
					$+\Delta P = 0.48 P_c$ [MPa] $+\Delta \rho = 0.6 \rho_c$ [kg/m <sup>3</sup> ]
RG	(I)3	1.47	5.76	1.6	$\omega_{max} = 1.6$
					$+\Delta T = 0.47 T_c$ [K] $+\Delta P = 4.28 P_c$ [MPa]
RG	(I)4	1,5	5.76	1.55	$\pi_{max} = 5.76$
					$+\Delta T = 0.03 T_c$ [K] $-\Delta \rho = 0.05 \rho_c$ [kg/m <sup>3</sup> ]
H/RG	(I)5(II)	1.5	3.0	1.0	$\tau_{max} = 1.5$
					$-\Delta P = 2.76 P_c$ [MPa] $-\Delta \rho = 0.55 \rho_c$ [kg/m <sup>3</sup> ]
H	6(II)	1.5	1.92	0.6	$\tau_{max} = 1.5$
					$-\Delta P = 1.08 P_c$ [MPa] $-\Delta \rho = 0.4 \rho_c$ [kg/m <sup>3</sup> ]
RG	7(II)	1.04	1.0	0.6	$\omega_{min} = 0.6$
					$-\Delta T = 0.46 T_c$ [K] $-\Delta P = 0.92 P_c$ [MPa]

\*) H – heating; C – cooling; RG – regeneration.

*T*-dependent generalized *Riedel's parameter*:  $Ri_v^{FT}$  has been introduced by FT-model [17-20]. Its thermodynamic coherence with the fundamental ratio of discontinuity in the enthalpy (latent heat)  $\Delta h = T\Delta s$  to the discontinuity in the isobaric work expressed by the saturated specific volumes:  $\Delta w = P_v\Delta v$  implies, additionally, the stringent equality between the chemical potentials:  $\mu_g(T) = \mu_l(T)$ .

The concept of mesoscopic distinctions between the real *f*-systems of a finite volume and those (imaginable) in the thermodynamic infinite-volume limit leads in FT-model to the unavoidable split of a single  $P_v(T)$ -curve on two closely located *bubble (b)-dew (d) curves* below  $T_c$ :  $P_b(T) \approx P_v(T) \geq P_d(T)$ . They form the intermediate subcritical NGF-phase (called earlier *interphase*) as the alternative to the classical *binodal/spinodal* construction created in the framework of an *unified vdW-type EOS*. It is straightforwardly to demonstrate that above  $T_c$  both criteria of *thermophysical perfection* calculated along SCF-isoentropes and SCF-isochores should have the different fluctuation meaning:

$$\gamma_H^{FT}(s) = \frac{P_s}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_s = \frac{P_s \alpha_P}{\rho C_P} \quad (a) \quad \gamma_C^{FT}(\rho) = \frac{T}{P_\rho} \left( \frac{\partial T}{\partial T} \right)_\rho = \frac{T}{P_\rho} \cdot \frac{\alpha_P}{\beta_T} \quad (b), \quad (4)$$

but the same (positive or negative) sign determined by the sign of isobaric expansion  $\alpha_P$ . Both equalities are, in principle, necessary to provide the objective comparison by  $\gamma^{FT}$ -criterion of cycles in SCF-region. Here they can be easily (and similarly to Eq. (3) for PhT1) transformed into the finite-difference Ehrenfest's equalities for PhT2 [10,11]:

$$\gamma_H^{FT}(s_c) = \frac{P_s \Delta \alpha_p}{\rho \Delta C_p} \quad (a) \quad \gamma_C^{FT}(\rho_c) = \frac{T}{P_p} \cdot \frac{\Delta \alpha_p}{\Delta \beta_T} \quad (b). \quad (5)$$

We consider that the respective traditional analysis of PhT2 based on the questionable in PhT-vicinity of CP assumption of analyticity [10] does not provide the adequate information about the virtual spatial structure of SCF. To overcome this obstacle we concentrate our attention on the problem of reversibility adopted by the equilibrium thermodynamics for dynamical processes. For any real process the *thermodynamic irreversibility* is the concomitant feature of its finite-time realization. It follows from the itself adoption of NGF-existence either at  $T \leq T_c$  or at  $T > T_c$ . The aforementioned strictly equilibrium equality:  $\mu_g(T) = \mu_l(T)$  taken *across the binodal* should be rejected in such FT-construction, while the differential equality:  $d\mu_g(T) = d\mu_l(T)$  taken *alongside the bubble-dew boundaries* of FT1, for example, remains meaningful. We refer now the interested reader to [17-20] for the other details of FT-model, since our attention will be concentrated below on the known irreversible Joule-Thompson (JT)-effect.

The JT-coefficient and its sign is the most directly connected, to our mind, with the problem of internal regeneration in stirlings and, in particular, with the problem of SCF-processes [12], in total:

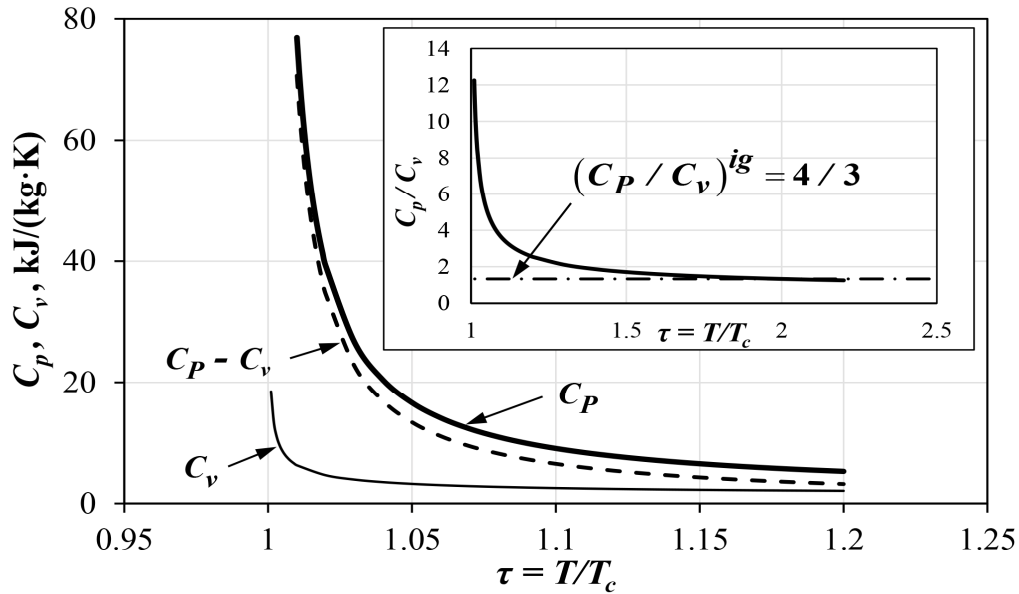
$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h \equiv -\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T / \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = \frac{T(\alpha_p - \alpha_p^{ig})}{\rho C_p}. \quad (6)$$

It is defined as the isoenthalpic change in the controllable temperature with respect to that in the controllable pressure. Thus, the sign of its local  $\lambda$ -indicator shown in Figs. 1-3 in [14] depends completely on the sign of isobaric expansion  $\alpha_p$  ( $\alpha_p^{ig} = 1/T$ ;  $ZR/M = P/\rho T$ ):

$$\gamma_H^{FT}(h) \equiv \frac{P_h}{T} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = \frac{ZR}{M} \cdot \frac{\beta_T \lambda}{C_p} \geq 0, \quad (7)$$

were  $\lambda = -\beta_T^{-1} + T \cdot \gamma_v$  [11]. This representation of the reduced isoenthalpic JT-coefficient by Eqs.(6,7) can be compared with the isoentropic Eqs.(4a,5a) to explain the main idea of the proposed term *FT2* in [14].

Equilibrium thermodynamics [10, 11] imitates any realizable in practice *ultimately-irreversible adiabatic change* of an equilibrium state just by its reversible isoenthalpic image. On the other side, the imaginable *isoentropic reversible* process corresponds to the supposedly instantaneous change of a state. It follows from comparison of Eq.(6) with Eq.(4a) that the only formal distinction between the irreversibility of former and the reversibility of latter is the local difference between the isobaric expansion coefficients  $(\alpha_p - 1/T)$  and  $\alpha_p$ , respectively. Hence, the finite-difference Ehrenfest's Eq.(5a) for PhT2 in SCF-area should include additionally the *fluctuation correction-drop* in temperature:  $\Delta \alpha_p^{ig} = \Delta(1/T)$  to imitate the realistic isoenthalpic change. It is worth-while to note that the similar Ehrenfest's type transformation of the standard isoentropic index [10]  $\gamma_s = -(v/P)(\partial P/\partial v)_s = 1/(P\beta_s)$



**Fig. 4.** The divergent trends of both heat capacities along the critical isochore  $\rho_c$  at the gaussian near-critical approximation of Eqs.(19a,b) in [14]. The approach of CP in  $(5 \rightarrow 1)$ -process of I-sub-cycle and, vice versa, moving from it in  $(1 \rightarrow 5)$ -process of II-sub-cycle favours the effective heating of a regeneration porous nozzle for former but favours the effective heating of a working fluid for latter

leads also to the *fluctuation correction-drop* in pressure  $\Delta\beta_T^{ig} = \Delta(1/P)$  for the isenthalpic change:

$$\gamma_s \approx -\frac{v}{P} \cdot \frac{\Delta_s P}{\Delta_s v} = \frac{1}{P\beta_T} \cdot \frac{C_p}{C_v}. \quad (8)$$

Its expected *ig*-ratio  $\gamma_s^{ig} = (C_p / C_v)^{ig}$  (see, for comparison both Eqs.(19a,b) in [14]) can be obtained only by the deterministic *ig*-trend of  $\Delta$ -fluctuations  $(P\beta_T)^{ig} = 1$ .

All above FT-correlations are of great importance to provide the correct description of regeneration process. For the vast majority of stirlings [1] they are realizable in the porous devices as the JT-ultimately-irreversible adiabatic (non-isoentropic) processes. To our mind, the term *internal recuperator* might be referred in the proposed CSH-stirling to a separated-flow contour-current heat exchanger formed by two coupled regenerators of I-st and II-nd sub-cycles. Both its regenerative components should act separately as usual regenerators within the respective cycles. Simultaneously, their localization along the critical isochore  $\omega=1$  will provide the intensification of heating not only at the isochoric compression  $2 \rightarrow 3$  (I) but also at the isochoric compression  $1 \rightarrow 5$  (II). For latter the heat capacity is the sharply decreasing function of temperature along the critical isochore shown in Fig.4 for  $\text{CO}_2$ -type of substance ( $i=6, C_p / C_v = 4 / 3$ ).

### 3. Caloric and convection flow estimates of CSH-segments.

**3.1. Non-equilibrium fluctuation form of FT-EOS.** Hortsman's formulation Eq.(2a) provides a possibility to eliminate the entropy  $s$ -dependent Clausius' formula-

tion Eq.(2b) of Second Law for the input heat  $\Delta q$  from First Law written for a closed  $f$ -system to obtain the so-called *thermodynamic EOS*:

$$P = T \frac{dP}{dT} - \frac{\Delta e}{\Delta v} \approx T \frac{dP}{dT} - P_{int}, \quad (9)$$

where the second approximate equality defines the *internal pressure*  $P_{int}$  [13]. This form is equally applicable to the description of *reversible* and *irreversible* changes of parameters due to the general meaning of the Clausius' formulation adopted for Second Law (and excluded here). Another remarkable feature of Eq.(9) is the equal applicability to the ratio of differentials as well as to the ratio of finite differences ( $\Delta e / \Delta v$ ):

$$P = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - \left( \frac{\partial e}{\partial v} \right)_T \equiv T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v + \left( \frac{\partial e}{\partial \rho} \right)_T \cdot \rho^2. \quad (10)$$

Thus, both First and Second Law *non-equilibrium* effects are involved in determining the universal EOS of *homogeneous* by Eq.(10) and/or *heterogeneous* by Eq.(9) the parameter changes.

These observations were used to develop separately the 3-coefficient FT-EOS form for two fluid GPhs of  $g$ - and  $l$ -states [17-20]:

$$Z_f^{FT} - 1 = \frac{b_f(T)\rho - c_f(T)}{1 - b_f(T)\rho} - \frac{a_f(T)\rho}{k_B T}, \quad (11)$$

where  $c_f(T)$  is the fluctuation  $T$ -dependent coefficient (see, for comparison, [14]). The *cohesion force* contribution of internal pressure  $P_{int}$  has the quite different value in the coexistent  $f$ -phases. It has been taken into account by the generalized vdW-coefficient  $a_f(T)$  connected with the Riedel's parameter  $Ri_v^{FT}$  from Eq.(3):

$$a_f(T) = - \left( \frac{\partial e}{\partial \rho} \right)_T \quad (a) \quad a_v(T) = - \frac{e_l - e_g}{\rho_l - \rho_g} = \frac{P_v (Ri_v^{FT} - 1)}{\rho_l \rho_g} \quad (b). \quad (12)$$

Of course, both  $f$ -dependent forms of Eq.(11) are strictly equivalent to Eq.(10) and Eq.(9), written as the thermodynamic identity:

$$P_v = T \frac{dP_v}{dT} + \rho_l \rho_g \frac{e_l - e_g}{\rho_l - \rho_g}. \quad (13)$$

Namely these correspondences were used by FT-model to derive the  $T$ -dependent  $f$ -coefficients without the adjustable parameters [18-20].

To illustrate the obvious advantages of FT-methodology at the analysis of any cycles, we have used below the simplified vdW-correlations with constant ( $a, b$ ) coefficients [10,11] for all caloric functions:

$$s_2 - s_1 = \frac{i}{2} \frac{R}{M} \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + \frac{R}{M} \ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b}, \quad (14)$$

$$e_2 - e_1 = \frac{i}{2} \frac{R}{M} (T_2 - T_1) - \frac{a}{v_2} + \frac{a}{v_1}, \quad (15)$$

$$h_2 - h_1 = \frac{i}{2} \frac{R}{M} (T_2 - T_1) - \frac{2a}{v_2} + \frac{2a}{v_1} + \frac{RT_2}{M\varepsilon_2} - \frac{RT_1}{M\varepsilon_1}, \quad (16)$$

were  $\varepsilon_f = \left[ (v-b)/v \right]_f \equiv 1 - (b\rho)_f$  - was termed the *parameter of specific f-porosity* (i.e. the reduced available specific volume) determinable in any *f*-state at the accepted in Eqs.(14-16) *ig*-assumption:  $C_v = (iR)/2M = const$ . The “hierarchy” of Eqs.(14-16) arisen due to the linearity of vdW-EOS in *T* plays the essential role in the further FT-estimates. The first *T*-dependent contributions are the same for *ig*-model usable in the traditional energetic analysis [1]. However, the second *v*-dependent contributions are *b* (excluded volume) – definable for entropy  $s(T, \rho)$ , *a* (cohesion force) – definable for internal energy  $e(T, \rho)$  and, at last, (*a, b*) – definable for enthalpy  $h(T, \rho)$ . This observation is relevant to introduce the following factors of optimization for any real cycle.

The first FT-factor can be defined by the ratio of an internal energy difference  $\Delta e \equiv e_2 - e_1$  to that of an enthalpy  $\Delta h \equiv h_2 - h_1$  determined for the arbitrary segment  $1 \rightarrow 2$  of a cycle:

$$\delta_{ij} = \frac{\Delta e}{\Delta h} \approx \frac{\delta q - \delta w}{\delta q}. \quad (17)$$

The second approximate equality is applicable to both finite-time equilibrium and non-equilibrium changes of thermodynamic parameters without the restrictive constraints at the determination of the input quasi-equilibrium heat:  $\Delta h = T\Delta s$  and the output quasi-equilibrium work:  $\Delta w = P_v \Delta v$ . Hence, the smaller value  $\delta_{ij}$  is not obligatory equivalent to the higher efficiency of a segment  $i \rightarrow j$ . The introduced by Eq.(17) FT-factor is useful, first of all, to estimate the *total balance* of an each caloric function (see Table 2) for the entire cycle or its closed sub-cycle. The less is absolute value of a total balance, the more effective should be realization of the respective cycle, in practice.

The second FT-factor of optimization is conjugated with  $\delta$ -factor, at least, to simplify the solution of the most complex theoretical problem of stirlings concerning the dynamical non-stationary stages of a cycle. In the well-established but rather formidable *knot-points methodology* of a cycle analysis [1] the following general problem is posed. One has to integrate by the standard numerical methods the system of the nonlinear balance mass, momentum and internal energy (or entropy) equations complemented by the system of transport quasilinear gradient laws and by the chosen thermal EOS for the working fluid. All complexities of such conventional approach are well-known and widely discussable in the heat energetics.

The alternative way to the solution may be considered if the relevant convective one-dimensional velocity field  $\vec{u}(\vec{x}, t)$  of a mechanic flow is the reliably determinable for the separate segments of a general contour. Let us remind that in accordance with the very simplified Bernoulli law for the stationary, laminar, non-viscous and incompressible flow its velocity becomes less if the pressure increases. As a result, both main dynamical stages of a cycle are 1) the *slowing down* (deceleration) of a flow at



**Table 2.** The change of caloric vdW-functions calculated by Eqs.(14-17) for the entire CSH-cycle (a) and its sub-cycles I and II (b).

a) – entire CSH-cycle

Segment (a)	$\Delta s$ , kJ/(kg·K)	$\Delta e$ , kJ/kg	$\Delta h$ , kJ/kg	$\delta = \Delta e / \Delta h$
1 → 2; $T_{min} = T_c$	-0.156	-38.7	-39.9	0.97
2 → 3; $\rho_{max} = 1.6\rho_c$	+0.218	+80.9	+123.1	0.66
3 → 4; $P_{max} = 5.76P_c$	+0.024	+8.3	+10.1	0.82
4 → 6; $T_{max} = 1.5T_c$	+0.274	+61.4	+53.3	1.15
6 → 7; $\rho_{min} = 0.6\rho_c$	-0.207	-79.1	-103.4	0.76
7 → 1; $P_{min} = P_c$	-0.153	-32.6	-43.2	0.76
$\Sigma =  \pm\Sigma $	0.516	150.4	186.5	0.81

b) – sub-cycle I of CSH (main)

Segment (Ib)	$\Delta s$ , kJ/(kg·K)	$\Delta e$ , kJ/kg	$\Delta h$ , kJ/kg	$\delta = \Delta e / \Delta h$
1 → 2; $T_{min} = T_c$	-0.156	-38.7	-39.9	0.97
2 → 3; $\rho_{max} = 1.6\rho_c$	+0.218	+80.9	+123.1	0.66
3 → 4; $P_{max} = 5.76P_c$	+0.024	+8.3	+10.1	0.82
4 → 5; $T_{max} = 1.5T_c$	+0.143	+35.5	+24.3	1.46
5 → 1; $\rho_{min} = \rho_c$	-0.229	-86.0	-117.6	0.73
$\Sigma_{(I)} =  \pm\Sigma $	0.385	124.7	157.5	0.79

b) – sub-cycle II of CSH (subsidiary)

Segment (IIb)	$\Delta s$ , kJ/(kg·K)	$\Delta e$ , kJ/kg	$\Delta h$ , kJ/kg	$\delta = \Delta e / \Delta h$
1 → 5; $\rho_{max} = \rho_c$	+0.229	+86.0	+117.6	0.73
5 → 6; $T_{max} = 1.5T_c$	+0.131	+25.9	+29.0	0.89
6 → 7; $\rho_{min} = 0.6\rho_c$	-0.207	-79.1	-103.4	0.76
7 → 1; $P_{min} = P_c$	-0.153	-32.6	-43.2	0.76
$\Sigma_{(II)} =  \pm\Sigma $	0.360	111.7	146.6	0.76

its compression and 2) the acceleration of a flow at its expansion. Both stages are well separated one from another by the  $P_{max}$ -point shown in Figs. 1-3, for example.

Of course, the influence of output and/or input heats on the above pressures of compression and/or expansion is crucial for the closed contours of stirlings. The re-generation of heat is the necessary, in the certain sense, tool to tune the appropriate stationary regime of the fluid flows. However, the main conclusion about the specific velocity field remains invariable even if one takes into account in full detail the heat-mass-momentum transfer process by the generalized Bernoulli law. This result provides a remarkable possibility to estimate a priori the values of a convective velocity for the different segments of CSH-cycle on the base of, exclusively, changes reported in Table 2 (i.e. without the numerical integration of the aforementioned system of non-linear equations). Such information might be vital for the development and further optimization of a real cycle.

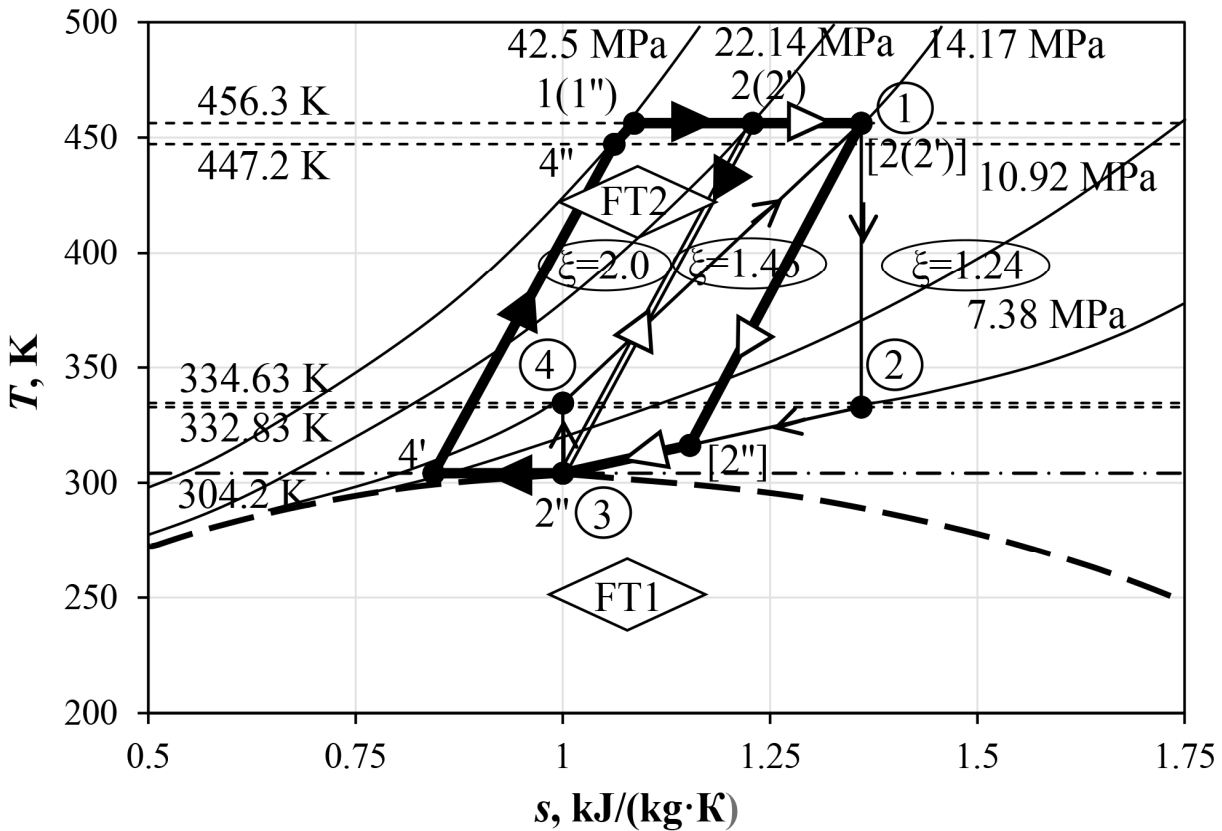
**3.2. Comparison of CSH-stirling with the Brayton cycle by FT-methodology of caloric diagram.** Any comparative analysis of cycle's efficiency (either of so-called *ideal efficiency*  $\eta = 1 - T_c / T_H$  allowed by the Second Law or its diminished value termed the *effective coefficient*  $\eta_e \lesssim 0.5\eta_T$  [1, 9] of the *thermodynamic perfection*) needs the objective "tool" for comparison of different options. The caloric ( $T, s$ )-diagram provides, at least, the most usable information for this aim [1, 9] but its restrictions are also obvious and have to be noted.

The scales of specific entropy  $S(T, \rho)$  and of the other caloric functions  $e(T, \rho)$ ,  $h(T, \rho)$  should be universally consistent with Third Law. This requirement is not fulfilled in many practical applications [2-6] based on a unified fundamental EOS. One chooses, for example, for water, the zero-value of saturated liquid  $s_l(T_t, P_t) = 0$ , at the temperature of triple (or melting) point and its negligible pressure. FT-methodology proposes the simplified PCS-motivated choice of CP-parameters with the following universal constraint for  $s$ -dependent properties (see Table 3 below):

$$s_c = 1.0 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}); \quad \mu_c = h_c - T_c s_c = 0. \quad (18)$$

The theoretical advantage of such a critical entropy  $s_c$ -universality adopted for all pure substances is obvious. It is a possibility for a further consistent and compatible molecular-dynamic MD-computation of the thermodynamically unmeasurable entropy. It is based exclusively on properties of the Hamiltonian dynamics and the given LJ-potential energy of a finite-volume ( $N, V$ )-system. It is known in the framework of statistical mechanics that  $s$ -dependent properties are not the explicit functions of the phase-space coordinates of ( $N, V$ )-system, such as Hamiltonian, temperature and pressure. In contrast, the quantities from Eq.(18) depend on the *total phase-space volume accessible to the ( $N, V$ )-system* including itself  $s$  and  $f(T, \rho) = e(v, s) - Ts$ ,  $\mu(T, P) = h(P, s) - Ts$ . FT-model replaces by the well-founded thermodynamic EOS (9,10) these reversible correlations adopted exclusively for GPhs-states. The aim is a consideration of real processes by the more realistic (measurable) irreversible changes of caloric functions  $e(v, T)$  and  $h(T, P)$  from Eqs.(19-20) in [14]. On the contrary, the whole classical PhT1-theory [11] is based on the equilibrium concept of reversibility postulating an equivalence of ( $l \rightarrow g$ )- and ( $g \rightarrow l$ )-transitions ( $\Delta_{lg} h = -\Delta_{gl} h$ ) between two GPhs-states mimicked namely by  $s$ -dependent functions.

The deviations of real adiabatic compression and expansion from their isentropic "counterparts" in the ideal Brayton cycle arise as a result of irreversibility. Simultaneously, the unavoidable pressure drops during heat addition to the working fluid and heat rejection from it are concomitant phenomena of the same physical reason. However, the former factor maintains the available ideal efficiency  $\eta_T$  while the latter factor reduces it crucially (see Subsection 2.2 and Eq.(7) for explanation). There are two main types of Brayton cycles: 1) the gas turbine operated on an open contour that is heated directly using a *combustor*; 2) the closed loop that is heated indirectly using a heat *exchanger (heater)*. It is naturally to compare below the proposed CSH-stirling only with the latter variant of Brayton cycle. It can be realized either with the



**Fig. 5.** Comparison of the re-established  $T,s$ -diagram for CSH-stirling cycle with that for the Bryton cycle of gas turbine (in three variants of  $P_{max} = 10.92$  MPa,  $P_{max} = 14.17$  MPa,  $P_{max} = 22.14$  MPa taken at the common difference  $\Delta T = 456.3 K - 304.2 K$ )

external recuperation of heat as the semi-closed SCF/CO<sub>2</sub> power cycle or without it as well as without the inherent regeneration of heat similar to that in the Stirling and/or Ericsson cycles. The typical temperature and pressure [4,5] can be up to 1000 K and 30 MPa, respectively, for the indirectly heated closed Brayton cycle on CO<sub>2</sub> while be up 1500 K and 30 MPa for the directly fired its variant on CO<sub>2</sub>. At the same time, the typical operating conditions of stirlings on the working light fluids (He, H<sub>2</sub>) can be up to 900 K and up to 40 MPa, respectively [1].

Such comparison leads to the compatible estimates of the ideal efficiency  $\eta_T^B \approx 2/3$  if the common minimum temperature of both (Brayton and Stirling) cycles is accepted approximately:  $T_c = 300 K \approx T_c(CO_2)$ . The plausible estimate of the effective thermodynamic perfection should be about:  $\eta_e^B \approx 1/3$  or less in this case. On the other hand, the recommended (Section 2) temperature range of CSH-stirling seems to be *a priori* too reduced because it leads only to the  $\eta_T^{CSH} = 1/3$ -value. The primary objective of comparison illustrated by Fig. 5 is to argue the much higher level of the effective thermodynamic perfection achievable for CSH-stirling. It leads *without the extraneous increase of maximum  $T_H$ -value* to the similar realistic value:  $\eta_e^{CSH} \approx 0.9 \cdot \eta_T^{CSH} = 0.3$ . Simultaneously, one obtains the much more value of the so-

**Table 3.** The input CP-parameters of FT-methodology represented for carbon dioxide, water and argon (for comparison).

Fluid	$T_c$ , K	$P_c$ , MPa	$\rho_c$ , kg/m <sup>3</sup>	$s_c$ , kJ/(kg·K)	$h_c$ , kJ/kg	$e$ , kJ/kg
CO <sub>2</sub>	304.2	7.38	468	1.0	304.2	288.4
H <sub>2</sub> O	647.1	22.06	322	1.0	647.1	578.6
Ar	150.7	4.86	531	1.0	150.7	141.5

called *relative specific* (per unit of mass) *power* of engine  $\xi$  [1] due to the significant increase of the maximum pressure in the CSH-stirling:  $P_{max} = 42.5$  MPa:

$$\xi \approx (P_{max} + P_{min}) / 2P_{min}. \quad (19)$$

Its more detailed calculation is often too complicated even for the primitive *ig*-cycles.

Therefore, we have used the simplified Eq.(19) to estimate three preliminary variants of  $\xi$ -value for the Brayton cycle and for the CSH-stirling depicted on the respective isobars  $P_{max}$  in Fig. 5. The input thermal and caloric CP-data for CO<sub>2</sub> obtained in accordance with Eq.(18) are represented in Table 3. For the correct comparison, three Brayton cycles working on SCF/CO<sub>2</sub> were chosen from [3,4] with the common constraints:  $P_{min} = P_c(\text{CO}_2) = 7.38$  MPa and  $\eta_T = 1 - 304.2 / 456.3 = 1/3$  but with the different  $P_{max}$ -values. The respective range of  $\xi$ -values:  $\xi^B(P_{max} = 10.92 \text{ MPa}) = 1.24$ ;  $\xi^B(P_{max} = 14.17 \text{ MPa}) = 1.46$ ,  $\xi^B(P_{max} = 22.14 \text{ MPa}) = 2.0$ ;  $\xi^{CSH}(P_{max} = 42.5 \text{ MPa}) = 3.38$  demonstrates the obvious advantage of CSH-stirling. The role of FT2-region and its highly compressible states in this resulting efficiency of CSH-stirling is very essential. The loop of an intermediate Brayton cycle: 1-2-3-4-1 with  $P_{max} = 14.17$  MPa is shown in Fig. 5 by the thin lines with arrows to compare it with the proposed CSH-stirling depicted by the bold lines on the same ( $T,s$ )-plane.

**5. Conclusions** It is useful to compare, in brief, the main steps of the traditional analysis in energetics and/or refrigeration with the discussed FT-methodology. Since the adequate SCF-EOS cannot be considered as an *ig*-EOS, any *ig*-based results [1] are only for a quantitative draft of cycle and not meant to do its realistic approximation. Then, the unavoidable and formidable stage of *trials and errors* starts to achieve the reasonable scheme for a practical realization. The following stage should establish the consistent thermodynamic model of a closed loop based usually on the mass and energy balance differential equations as well as on the detailed thermophysical information on the chosen working SCF-fluid. The knot-points of a concluding contour have to be calculated through iterations. At last, the primary objective of the further testing is to achieve steady operating conditions with a possibility to control the dynamical stationary process by the appropriate external interferences. The described cumbersome sequence of actions is, in fact, semi-empirical. Its main resultant estimate of  $\eta_e$ -coefficient seems to be often rather elusive and, as a rule, overestimated by authors.

FT-methodology is an attempt to elucidate the above problems in the step-by-step manner from the strictly thermodynamic viewpoint. It leads immediately to the fundamental distinction between the gibbsian formulation of the supposedly reversi-

ble quasiequilibrium (quasistatic) paths and that based on the thermodynamic homogeneous EOS from Eqs.(9,10) and on its consequences for the heterogeneous NGF-states of Eq.(13). More accurately, the introduced by Eq.(1) coupled criterion of the *thermophysical perfection*  $\gamma^{FT}$  can be easily represented by the universal forms for *heat engine* ( $H$ ) and *heat pump* ( $C$ ), respectively:

$$\gamma_H^{FT} = 1 - (\partial e / \partial s)_T / (\partial e / \partial s)_v = 1 - T_{int} / T^G, \quad (20)$$

$$\gamma_C^{FT} = 1 - (\partial e / \partial v)_T / (\partial e / \partial v)_s = 1 + P_{int} / P^G, \quad (21)$$

were the Maxwell's equality:  $(\partial P / \partial T)_v = (\partial s / \partial v)_T$  has been used in Eq.(20). Both gibbsian definitions denoted here by the upper index  $G$  and following from the local thermodynamic potential [11] of internal energy  $e(v,s)$  cannot provide the exact equalities ( $T_{int} = T^G$  and  $P_{int} = P^G$ ) with the *internal thermodynamic fields*  $(T_{int}, P_{int})$ . In opposite case, the local dynamical criterion of the thermophysical perfection  $\gamma^{FT}$  will tend to the degenerated zero-value at a singular (non-existent) equilibrium state in which the slopes of  $T$ - and  $v$ -isolines coincide (the Stirling cycle becomes impossible) in the  $(e, s)$ -plane as well as the slopes  $T$ - and  $s$ -isolines coincide (the Carnot cycle becomes impossible) in the  $(e, v)$ -plane.

On the other side, both *isothermal consequences* of Eqs.(20,21) are completely consistent with the First and Second Law effects for the local dynamical variables calculated at the external given temperature:

$$T_{int} = (\partial e / \partial s)_T, \quad (22)$$

$$P_{int} = (\partial e / \partial v)_T. \quad (23)$$

The isothermal reduced bulk modulus is a certainly *mechanical* property, which becomes also definable by the above dynamical variables including the inherent FT-interpretation of a specific entropy:  $\Delta_T s = \Delta_T e / T_{int}$  [13]:

$$\frac{\beta_T^{ig}}{\beta_T} \equiv \frac{1}{\rho k T \beta_T} = v^2 \left\{ \left[ \frac{\partial^2 (e / k T_{int})}{\partial v^2} \right]_T - \left[ \frac{\partial^2 (s / k)}{\partial v^2} \right]_T \right\}. \quad (24)$$

We have applied the FT-methodology to SCF-region, in total [14], and to the proposed CSH-stirling, in particular, with the interesting and promising, to our mind, results.

### References:

1. Walker G. Stirling Engines. – Clarendon Press, Oxford, 1980 – 534p.
2. Chen H., Goswami D. Y., Stefanakos E. K. A review of thermodynamic cycles and working fluids for the conversion of low-grade heat // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2010. – Vol. 14. – P. 3059-3067.
3. Iverson B. D., Conboy T. M., Pasch J. J., Kruiženga A. M. Supercritical CO<sub>2</sub> Brayton cycles for solar-thermal energy // Applied Energy. – 2013. – Vol. 111. – P. 957-970.
4. Geng C., Shao Y., Zhong W., Liu X. Thermodynamic analysis of supercritical CO<sub>2</sub> power cycle with fluidized bed coal combustion // Hindawi Journal of Combustion. – 2018. – P. 1-9.

5. *Zhu Q.* Innovative power generation systems using supercritical CO<sub>2</sub> cycles // Review Article. Clean Energy. – 2017. – Vol. 1. – P. 68-79.
6. *Chen Y., Lundquist P., Johnsson A., Platell P.* A comparative study on the carbon dioxide transcritical power cycle compared with an organic Rankine cycle with R123 as working fluid in waste heat recovery // Applied Thermal Engineering. – 2006. – Vol. 26. – P. 2142-2147.
7. *Haken H.* Synergetics. – Mir, M.: 1980. – 367p.
8. *Koch S. W.* Dynamics of First-Order Phase Transition in Equilibrium and Nonequilibrium Systems / In Lecture Notes in Physics. – Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New-York, Tokyo, 1984. – 214p.
9. *Wurm J., Kinast J. A., Roose T. R., Staats W. R.* Stirling and Vuilleumier heat pumps. – McGraw-Hill Inc., NY, USA, 1990. – 252p.
10. *Novikov I. I.* Phase Transitions and Critical Points between Solid Phases. – M., Nauka, 2008. – 161p.
11. *Rumer Yu. B., Rivkin M.Sh.* Thermodynamics, Statistical Physics and Kinetics. – M., Nauka, 1972. – 305p.
12. *Brand J. I.* Equations of state for supercritical process development // in *Proceedings of 12<sup>th</sup> Symposium on Thermophysical Properties*, Boulder, Colorado, USA, 1994. – P. 1-5.
13. *Rogankov V. B.* Asymmetry of heterophase fluctuations in nucleation theory // in *Nucleation Theory and Applications* (edited by *J.W.P.Schmelzer, G.Röpke and V.B.Priezjev*) Chapt. 22, Dubna, JINR, 2011. – P. 325-337.
14. *Rogankov V. B., Shvets M. V., Rogankov O. V., Chikunkova T. A.* Supercritical heterogeneous nanostructure of fluids. Part 1. Diagram of fluctuation transitions in non-gibbsian phases // *Фізика аеродисперсних систем*. – 2019. – №56. – С. 14-30.
15. *Goodyear G., Maddox M. W., Tucker S.* Correlation between local and long-range structure in compressible supercritical Lennard-Jones fluids: state-point dependence // *J.Phys.Chem.* – 2000. – Vol. 104 B. –P. 6258-6265.
16. *Rogankov O. V., Mazur V. A., Rogankov V. B.* The critical parameters and congruent vapor-liquid diagram of ten metallic alkali and alkaline earth fluids and one H-bond organic (methanol) // *Fluid Phase Equilibria*. – 2018. – Vol. 455. – P. 15-23.
17. *Rogankov V. B., Boshkov L. Z.* Gibbs solution of the van der Waals-Maxwell problem and universality of the liquid-gas coexistence curve // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 4. – P. 873-878.
18. *Rogankov V. B., Levchenko V. I.* Global asymmetry of fluids and local singularity in the diameter of the coexistence curve // *Phys.Rev. E*. – 2013. – Vol. 87. – P. 1-18
19. *Rogankov V.B.* Fluctuational-thermodynamic interpretation of small angle X-ray scattering experiments in supercritical fluids // *Fluid Phase Equilibria*. – 2014. – Vol. 383. – P. 115-125.
20. *Rogankov Jr. O.V., Mazur V.A., Shvets M.V.and Rogankov V.B.* Re-established congruent vapor-liquid diagram of alkali fluid metals as alternative to crossover VLE-interpretation // *Fluid Phase Equilibria*. – 2018. – Vol. 466. – P. 79-88.

21. *Levelt Sengers J.M.H.* Critical behavior of fluids: concept and applications, in *Supercritical Fluids*, E.Kiran and J.M.H.Levelt Sengers (eds.), (1994) US Government (Printed in the Netherlands) 3-38.
22. *Kostrowizka-Wyczalkowska A.K., Sengers J.V., Anisimov M.A.* Critical fluctuations and the equation of state of van der Waals // *Physica A.* – 2004. – Vol. 334. – P. 482-511.
23. *Woodcock L. V.* Thermodynamics of criticality: percolation loci, mesophases and a critical dividing line in binary-liquid and liquid-gas equilibria // *Journal of Modern Physics.* – 2016. – Vol. 7. – P. 760-773.

**Роганков В. Б., Швець М. В., Роганков О. В., Чікункова Т. О.**

**Надкритична гетерогенна наноструктура флюїдів.  
Частина 2. Її потенційний вплив на створення зчеплених  
стірлінгів з проміжною регенерацією тепла**

**АНОТАЦІЯ**

Запропоновано нову концепцію області надкритичної флюїдної поведінки щоб пояснити сукупність нових експериментальних і чисельних результатів, в яких загальноприйнята теорія асимптотичного скейлінгу та її розширення на більший інтервал параметрів досягають межі придатності. Існування гетерогенної стаціонарної наноструктури ґратового типу в широких діапазонах надкритичних властивостей, що була названа негіббсівською фазою флюїду, було запропоноване В.Б.Роганковим у рамках моделі ФТ (флуктуаційної термодинаміки). Практичне використання такої флюїдної структури може бути досить перспективним. Зокрема, запропонована тут концепція спряженого надкритичного гетерогенного теплового двигуна може бути реалізована на практиці. Він складається з двох зв'язаних між собою циклів типу Стірлінга-Рейліса зі стандартними пристроями регенерації і, крім того, з проміжною (внутрішньою) рекуперацією теплоти. Замкнена (тобто ізольована від навколишнього середовища) конструкція обох субциклів і запропонованого об'єднуючого стірлінга, в цілому, є його перевагою у порівнянні з зовнішніми формами рекуперації у циклах внутрішнього згоряння. Таким чином, наша мета полягає у використанні виявлених нанодисперсних властивостей флюїду для формулювання концепції створення ефективного циклу Стірлінга з перспективним робочим тілом, в якості якого в роботі запропоноване використання діоксиду вуглецю замість звичайного у цій проблемі використання легколетючих водню або гелію, які створюють багато проблем з використанням звичайних стірлінгів.

**Ключові слова:** діаграма флуктуаційних переходів, цикли типу Стірлінга-Рейліса, регенерація і внутрішня рекуперація теплоти, екологічна безпека замкнутих теплових циклів.

**Роганков В. Б., Швец М. В., Роганков О. В., Чикункова Т. А.**

**Сверхкритическая гетерогенная наноструктура флюидов.**

**Часть 2. О потенциально-возможном создании сопряженных стирлингов с промежуточной регенерацией теплоты**

**АННОТАЦИЯ**

*Предложена новая концепция сверхкритической флюидной (СКФ) области с целью интерпретации ряда экспериментальных и полученных численными методами наблюдений, в которых использование принятой асимптотической теории скейлинга и ее кроссоверного расширения достигает предела применимости. Существование устойчивой, решеточного типа, гетерогенной наноструктуры в широких интервалах сверхкритических параметров, названной негиббсовской флюидной (НГФ)-фазой, было гипотетически сформулировано В.Б. Роганковым в рамках модели флуктуационной термодинамики (ФТ). Практическое использование такой флюидной структуры может дать многообещающие результаты. В частности, здесь предложена идея и даны рекомендации по созданию сопряженного сверхкритического гетерогенного (ССГ) теплового двигателя, типа цикла Стирлинга. Он образован двумя спаренными вдоль критической изохоры рабочего флюида под-циклами, содержащими не только стандартные устройства регенерации теплоты, но и, дополнительно, включающими схему ее внутренней (для замкнутого цикла) рекуперации. Замкнутые контуры обоих подциклов и ССГ-контур, в целом, обуславливают их экологически-безопасную схему реализации и, таким образом, значительные преимущества по сравнению с двигателями внутреннего сгорания, работающими по открытому циклу с внешней рекуперацией теплоты. Отсюда, целью данной части работы является обоснование возможности использования области нанодисперсных НГФ-свойств в комбинации с наиболее подходящими СКФ (двуокисью углерода), обнаруженной нами в предыдущей части, для создания эффективных двигателей типа стирлинга, без обязательно применения в них легко-летучих гелия и водорода, создающих множество известных проблем практической эксплуатации.*

**Ключевые слова:** *диаграмма флуктуационных переходов, циклы типа Стирлинга-Рейлиса, регенерация и внутренняя рекуперация теплоты, экологическая безопасность замкнутых тепловых циклов.*



УДК 538.9; 544.773.432; 537.612.2

**Вергун Л. Ю.**

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет*

### **В'язкопружність желатинових гідрогелів під дією постійного магнітного поля**

*Досліджується вплив магнітного поля на властивості гідрогелів желатину різної концентрації від 5 до 25% з метою застосування результатів досліджень для встановлення молекулярних механізмів регенерації пошкодженої сполучної тканини в процесі стабілізації конфігураційних змін клубкоподібних та спіралеподібних доменів при комплексоутворенні з біомолекулами. Для експериментальної реалізації поставленої задачі використовується крутильний маятник, за допомогою якого визначаються реологічні характеристики системи, що досліджується. Використовується експериментальна методика для визначення модуля зсуву рідинних систем, що містять рідку та жорстку фазу. Суть зазначеної методики полягає в тому, що в процесі експерименту вимірюється частота коливань системи із порожньою трубкою і частота коливань системи із трубкою, яка заповнена досліджуваною рідинною системою. При співставленні отриманих результатів визначається модуль зсуву. Отримано концентраційні залежності модуля зсуву гідрогелів желатину, які були попередньо оброблені постійним магнітним полем з індукцією 0.43 мТл, та гідрогелів, що не перебували в магнітному полі. Встановлено, що обробка гідрогелів магнітним полем впливає на величину модуля зсуву порівняно з гідрогелями, які не перебували в магнітному середовищі. Запропоновано механізм щодо зміни структури досліджуваної системи під дією магнітного поля, який полягає в можливості переорієнтації комірок сітки в структурі гідрогелю. За допомогою оптичного мікроскопу для співставлення отриманих результатів отримано зображення поверхневих шарів об'єктів дослідження. Наведено схеми ділянок структури гелів, що відповідають структурі рідкої сітки (концентрація желатину від 0% до 15%) та структурі твердого розчину заміщення (концентрація желатину від 15% до 25%). Висунуто гіпотезу, що під дією магнітного поля збільшення вмісту розчиненої речовини змінює об'єм комірки, заповненої молекулами розчинника.*

**Ключові слова:** *гідрогель желатину, крутильний маятник, модуль зсуву, магнітне поле, поверхневий шар, твердий розчин заміщення*

**Вступ.** На даний час желатинові гідрогелі використовуються при лікуванні пошкоджень сполучної тканини [1]. Так, наприклад, застосування гелів на основі желатину, має місце в отоларингології для регенерації пошкоджених ділянок гортані та голосових зв'язок після проведення хірургічних процедур [2]. Оскільки застосування зазначених гідрогелів є фактором васкуляризації нової тканини, одним із завдань в цьому напрямку є отримання гелевої структури, яка б забезпечувала оптимальні біомеханічні властивості під час взаємодії з живою системою [2].

Як відомо, желатин – це матеріал з матричною структурою, яка відіграє важливу роль при стабілізації конфігураційних змін клубкоподібних та спіралеподібних доменів при комплексоутворенні з біомолекулами [3]. Матриця такого виду гідрогелів характеризується наявністю пор, кількість і величина яких

впливає на біомеханічні властивості, а саме модуль зсуву [4]. В процесі утворення сітчастої структури можливо протікання цього процесу при наступних умовах, а саме, впродовж формування гелю відбувається зменшення розміру комірок(пор), що призводить до збільшення модуля зсуву, а також гелеутворення може супроводжуватись збільшення розміру комірок, що призводить до зменшення модуля зсуву [4]. Відомо, що в'язкопружністьгідрогелю желатини пов'язана із ефектами стану спинового скла [5].

Зважаючи на вищезазначене метою даної роботи було експериментальне дослідження в'язкопружностігідрогелів желатини різної концентрації, що сформувались під дією постійного магнітного поля, та встановлення на їх основі молекулярних механізмів взаємодії магнітного поля із структурою гідрогелю желатину.

**Методика та результати експерименту.** Для експериментальної реалізації поставленої задачі було використано крутильний маятник, описаний в роботах [див., напр. 6, 7] Об'єктами досліджень слугували гідрогелі желатину з концентраціями 5, 8, 10, 12, 15, 17, 20, 22, 25%. Результатом експерименту є визначення модуля зсуву гідрогелів, що досліджуються. Суть використаного експериментального методу полягає в тому, що вимірюється частота коливань системи із порожньою трубкою і частота коливань системи із трубкою, яка заповнена досліджуваною рідинною системою.

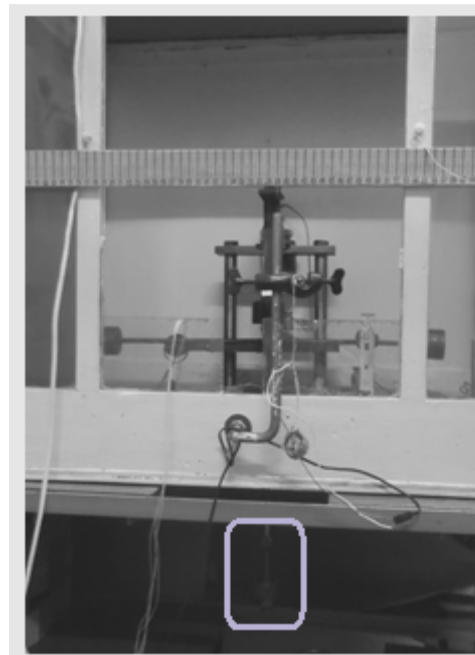
Підготовка досліджуваного зразка для вимірювання модуля зсуву провадилась наступним чином. Пробірка, наповнена гідрогелем желатину, розміщувалась в постійне магнітне поле з індукцією 0.43мТл, що створювалось за рахунок кілецьГельмгольца, та витримувалась на протязі 15 хвилин. Після витримки



а



б



в

**Рис. 1.** Зображення циліндричної кювети (рис.1а), кювети в затискачах (рис.1б) , експериментальної установки (рис.1в)

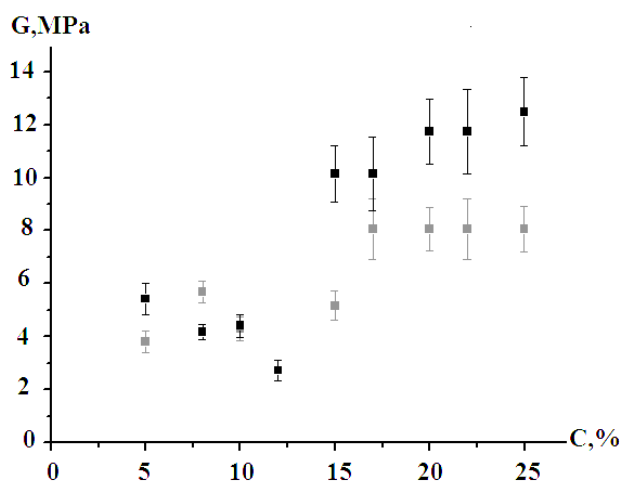
в магнітному полі, досліджуваною рідинною системою наповнювалась поліетиленова циліндрична кювета (рис. 1а), яка надалі затискалась в затискачах (рис. 1б) і розміщувалась в захватах крутильного маятника (рис. 1в). На рис.1 наведено зображення циліндричної кювети (рис.1а), кювети в затискачах (рис. 1б) та експериментальну установку (рис. 1в). На рис. 1в місце кріплення кювети обведено світлим кольором.

На рис. 2. наведено концентраційні залежності модулів зсуву намагніченого та немагніченого гідрогелю желатини, розраховані за методикою [6].

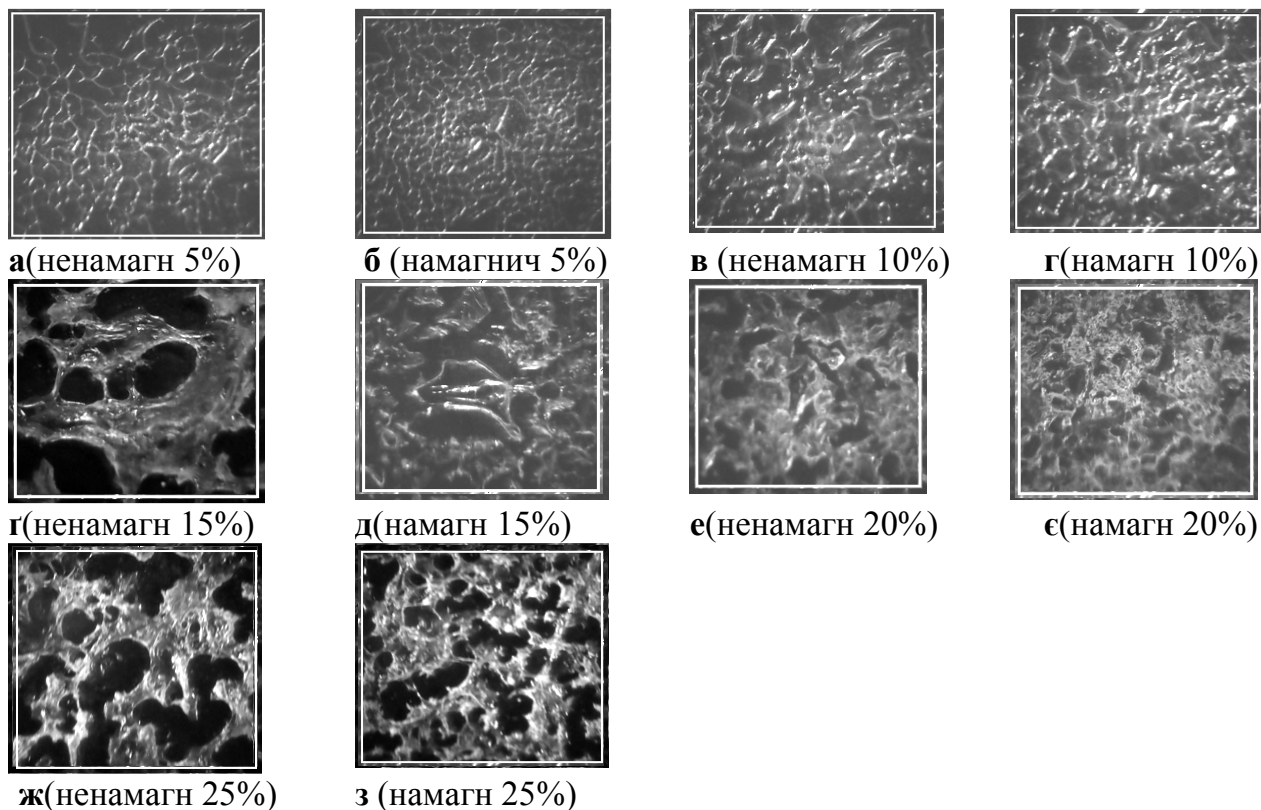
На рис. 3 наведені зображення поверхневого шару досліджуваних гідрогелів желатини, отриманих за допомогою оптичного мікроскопу (збільшення в 4 рази)

**Обговорення результатів.** Як видно з рис.2та рис.3 концентраційна залежність модуля зсуву гідрогелю желатину, що попередньо був витриманий в постійному магнітному полі та зображення поверхневих шарів відрізняється від концентраційної залежності та зображень поверхневих шарів необробленого гідрогелю желатину. Пояснення цьому ефекту може полягати в наступному. Як відомо, при застиганні желатинового гелю структура являє собою сітку, вузли якої з'єднують переплутані потрійні спіралі. При малих концентраціях комірки сітки мають більші розміри, тобто в структурі переважає м'яка фаза. При перевищенні деякої концентрації співвідношення між фазами змінюється і структуру можна віднести до твердого розчину заміщення, в якому кількість твердої фази перевищує кількість м'якої[8,9]. Як видно з рис.1.такий умовний поділ характерний для ділянок від 0 до15% та від 15%до 25%. Схема гідрогелю желатину, що відноситься до рідкої сітки (рис.4а), так і до твердого розчину заміщення (рис.4б) наведено на малюнках.

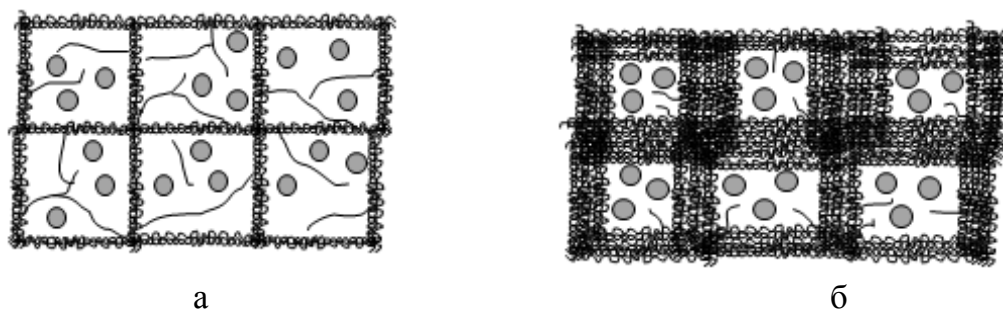
Перебування гідрогелю желатину в магнітному полі сприяє переорієнтації розмірів комірок за рахунок вільних кінців ланцюгів, що знаходяться в комірці. Під дією магнітного поля змінюється кут розвороту сегмента ланцюга, що знаходиться в спин-склоподібному стані [5]. Зміна форми комірки приводить до зростання модуля зсуву. На рис.5. схематично зображено структури гідрогелю желатину, обробленого магнітним полем: а – рідка сітка (концентрація 5-15%), б- твердий розчин заміщення (концентрація 15-25%).



**Рис. 2.** Концентраційна залежність модуля зсуву гідрогелю желатини  $G$ , що був оброблений (чорні квадрати) та необроблений (сірі квадрати) магнітним полем



**Рис. 3.** Зображення поверхневого шару досліджуваних гідрогелів желатину, отриманих за допомогою оптичного мікроскопу: а, в, г, е, ж – ненамагнічені зразки, б, г, д, є, з – намагнічені зразки (збільшення в 4 рази)



**Рис. 4.** Схеми структури гідрогелю желатину: рідка сітка (а), твердий розчин заміщення (б)



**Рис. 5.** Схема структури гідрогелю желатину, обробленого магнітним полем: а – рідка сітка (концентрація 5-15%) ; б- твердий розчин заміщення (концентрація 15-25%)

**Висновки.** В роботі експериментально досліджені концентраційні залежності модуля зсуву гідрогелів желатину, що були попередньо оброблені та необроблені в постійному магнітному полі.

Запропоновано молекулярний механізм утворення гелевої структури в магнітному полі, що пов'язаний із зміною форми комірки за рахунок подібності геля желатину до структури спинового скла. Результати досліджень можуть бути використані при розробці регенеруючих засобів, що використовуються в отоларингології.

### Література:

1. *Balakrishnan B, Mohanty M, Umashankar PR, Jayakrishnan A.* Evaluation of an in situ forming hydrogel wound dressing based on oxidized alginate and gelatin// *Biomaterials.* – 2005. – № 26(32). – P.6335-42.
2. *Dufalo S., Thibeault S., Wenhua LI, Xiao Zheng Shu, Prestwich G.* Vocal Fold Tissue Repair in Vivousing Suntheticextracellular Matrix // *Tissue Engineering.* – 2006. – Vol. 12.(8). – P.2171-2180.
3. *Diar – Calderon P., Caballero L., Melo F., Enrione J.* Molecular configuration of gelatin-water suspensions at Low concentration// *Food Hydrocolloids.* – 2014. – №39. – P. 171-179.
4. *Conroy J., Power M., Norris P.* Application for Sol-Gel- Derived Materials in Medicine and Biology// *Journal of Laboratory Automation.* – 2000. – Vol. 5(1). – P. 52-57.
5. *Parker A., Normand V.* Glassy dynamic of gelatin gels // *Soft Matter.* – 2010. – №6. – P. 4916-4919.
6. Булавін Л. А., Актан О. Ю., Забаїшта Ю. Ф., Ніколаєнко Т. Ю. Пат. 78094 Україна, МПК <sup>7</sup> G01N11/16. Спосіб визначення реологічних характеристик консистентних рідин // Опубл.15.02.2007, Бюл.№2.
7. Булавін Л. А., Актан О. Ю., Ніколаєнко Т. Ю., Шейко Н. Л., Мягченко Ю. О. Компьютеризация метода крутильныхколебаний // *Приборы и техника эксперимента.* – 2007. – № 3. – С. 164 – 165.
8. Булавін Л. А., Актан О. Ю. Механизм растворения полимерных кристаллов, приводящий к образованию коллоидного раствора // *Дисперсные системы. XXI научная конференция стран СНГ, 20-24 сент.2004г., Одесса, Украина // Тез.докл.-Одесса: Астропринт, 2004. – С. 65-66.*
9. *Актан О. Ю., Сердюк Н. П., Шейко Н. Л.* Мікроскопічний механізм утворення полімерного колоїдного розчину// *Вісник Київського університету. Серія: фізико-математичні науки.* – 2006. – Вип. 3. – С.395-398.

**Vergun L. Yu.**

## **Viscoelastic of gelatine hydrogels under the action of a constant magnetic field**

### **SUMMARY**

*The influence of the magnetic field on the properties of gelatinhydrogels with different concentrations from 5 to 25% is studied for the purpose of application of research results for the establishment of molecular mechanisms of regeneration of damaged connective tissue in the process of stabilization of the configurational changes of the helical and spiral domains during complexation with biomolecules. The torsion pendulum is used to determine the rheological characteristics of the investigated system for the experimental realization of such problem. An experimental method is used to determine the shear modulus of liquid systems containing liquid and rigid phase. The essence of this method is that in the process of experiment, the frequency of oscillations of the system with a hollow tube and the frequency of oscillations of the system with a tube, which is filled with the investigated liquid system, is measured. The shear modulus is determined at comparing the obtained results,. The concentration dependences of the shear modulus of gelatine hydrogels, which were previously treated with a constant magnetic field with an induction of 0.43 mT, and hydrogels not in the magnetic field were obtained. It was established that the treatment of hydrogels by a magnetic field affects the value of the shear modulus in comparison with hydrogels which were not in a magnetic medium. The mechanism for changing the structure of the investigated system under the action of a magnetic field is proposed, which consists in the possibility of reorientation of the grid cells in the structure of the hydrogel. Using an optical microscope to compare the obtained results, an image of the surface layers of the objects of study was obtained. The diagrams of sections of the structure of gels corresponding to the structure of the liquid network (concentration of gelatine from 0% to 15%) and the structure of the solid solution of substitution (concentration of gelatine from 15% to 25%) are presented. The hypothesis that under the influence of a magnetic field an increase in the contents of a dissolved substance changes the volume of a cell filled with solvent molecules.*

**Keywords:** hydrogel gelatin, torsion pendulum, shear modulus, magnetic field, surface layer, solid solution of substitution

**Вэргун Л. Ю.**

## **Вязкоупругость желатиновых гидрогелей под действием постоянного магнитного поля**

### **АНОТАЦІЯ**

*Експериментально досліджуються вязкоупругі властивості желатинових гідрогельів з концентраціями від 5 до 25% , які були попередньо оброблені постійним магнітним полем з індукцією 0.43 мТл. Показано, що обробка гідрогельів магнітним полем впливає на величину модуля сдвига по порівнянню з гідрогельами, які не перебували в магнітній середі. Висунута гіпотеза про те, що під дією магнітного поля збільшення вмісту розчиненого речовини змінює об'єм ячеї, заповненої молекулами розчинника.*

**Ключевые слова:** гидрогель желатина, крутильный маятник, модуль сдвига, магнитное поле, твёрдый раствор замещения

## ТЕПЛОМАСООБМІН

УДК 536.46

**Копит М. Х., Копит М. М., Калінчак В. В., Черненко О. С.**

*Одеський національний університет імені І. І. Мечникова*

*E-mail: nikkopyt@gmail.com*

### **Дослідження початкової стадії окислення заліза в повітрі. Частина 1. Інтервал температур 250-400 °С**

*Проводиться вивчення окислення заліза при утворенні тонких оксидних плівок по логарифмічному закону на поверхні заліза при окисленні в атмосфері повітря. Були використані прямокутні зразки у вигляді пластинок заліза марки ЖЧК-2 з розмірами 20 x 10 x 1 мм. Експериментальне визначення залежності товщини від часу ґрунтоване на методі виникнення на поверхні окисленої залізної пластинки кольорів «мінливості». Зразки перед завантаженням в піч знежирювалися спирто-ефірною сумішшю і висушувалися в сушильній шафі при температурі 40 °С протягом п'яти хвилин.*

*При збільшенні товщини оксидної плівки в результаті інтерференції її колір буде послідовно змінюватися згідно ряду: жовтий, помаранчевий, червоний, пурпурний, фіолетовий і синій. Це відповідає інтервалу товщин оксидної плівки від 46 до 72 нм. Час появи кольорів мінливості усереднювався по трьом зразкам, при цьому на кожному зразку проводилося не менше 4-5 вимірювань.*

*В результаті отримані залежності товщини плівки (за кольором) від часу її досягнення в нагрітій печі при сталій температурі. Час появи кольорів мінливості при температурах, нижче 200°С вимірювалося годинами і днями. Показано, що в інтервалі температур 250 – 375 °С закон зміни товщини плівки є логарифмічним. При цьому константа в даному законі з температурою змінюється згідно закону Арреніуса. Знайдена відповідна «видима» енергія активації  $E = 20.7$  кДж/моль. Результати при температурі 253 °С виразно виділяються від результатів в температурному інтервалі 300-375°С. Мабуть, окислення при 253 °С є складнішим і ускладнюється утворенням двох видів оксидів.*

**Ключові слова:** закон окислення, залізо, інтерференційна індикація.

**Вступ.** Метали і їх сплави є найбільш важливими конструкційними матеріалами. Усюди, де експлуатуються металеві конструкції, є речовини, які взаємодіють з металами і постійно їх руйнують. Корозія металевих конструкцій, таких як залізні крівлі будівель, сталевих мостів, верстатів, машин, устаткування цехів, сталевих трубопроводів в землі і так далі, а також окислення металів при їх нагріванні – все це приводить до величезного екологічного і економічного збитку. У більшості металів в умовах їх експлуатації стійкішими є окислені стани, в які вони переходять в результаті корозії. Слово «корозія» походить від латинського слова роз'їдання і є самовільним процесом руйнування металів. Одним з найпоширеніших видів корозії є газова корозія. При газовій корозії відбувається окислення металів в кисневомістких середовищах.

Не дивлячись на те, що до теперішнього часу, виконана велика кількість, як експериментальних, так і теоретичних досліджень по окисленню заліза і його сплавів, проте в області кінетики і термодинаміки процесів окислення заліза, що приводяться в літературі дані суперечливі і вимагають додаткових досліджень. Так, при підвищенні температури в залізі відбувається зміна кристалічної решітки (у заліза існує 4 модифікації:  $Fe_{\alpha}$ ,  $Fe_{\beta}$ ,  $Fe_{\delta}$ ,  $Fe_{\gamma}$  – перші три мають кубічні об'ємноцентровані ґрати, четверта ж має гранецентровані ґрати). Крім того, при температурі 769 °С (точка Кюрі) відбувається перехід від феромагнетика до парамагнетика. При всіх цих переходах змінюються не тільки магнітні і структурні властивості металу. Все це приводить до зміни кінетичних і термодинамічних закономірностей взаємодії з навколишнім середовищем.

При зберіганні заліза на повітрі при температурі до 200 °С воно поступово покривається тонкою щільною плівкою окислу заліза  $Fe_3O_4$  (або  $FeOxFe_2O_3$ ), що перешкоджає подальшому окисленню металу. Збільшення температури приводить до зростання товщини плівки. При вивченні утворення і зростання плівок на поверхні металів використовуються різні фізико-хімічні методи, які, в основному, використовуються для дослідження товстих або добре сформованих оксидних плівок. В основі цих методів, як правило, лежить ваговий спосіб визначення товщини плівки, що ускладнює детально досліджувати початкову стадію окислення металів.

Метою даної роботи стало вивчення кінетики зростання тонких плівок на поверхні нагрітих залізних пластинок методом інтерференційної індикації.

**Метод інтерференційної індикації.** Для вивчення початкової стадії окислення заліза ми використовували метод інтерференційної індикації, що заснований на лінійній оптиці і дозволяє, не вимірюючи прямим способом товщину оксидної плівки, визначати кінетичні характеристики процесу.

При нагріванні смуги металу на ній утворюється шар оксидів. Це викликає інтерференцію променів, відбитих від металу і від оксиду, якщо оптична довжина шляху променів відрізняється на непарне число довжин півхвиль  $k\lambda / 2$ . Тут  $\lambda$  – довжина падаючого світла, а  $k$  – ряд непарних чисел, що визначають порядок серії (смуг).

Якщо  $h$  – товщина оксиду з показником заломлення  $n$ , то виконується умова інтерференційного згасання

$$2nh = N \frac{\lambda}{2}.$$

Якщо метал знаходиться в повітрі кімнатної температури, то кольори мінливості не виникають. Проте, при підвищенні температури на поверхні металу виникають яскраві кольори внаслідок утворення і потовщення оксидних плівок. Товщина плівки залежить від природи металу, від часу окислення і умов, в яких відбувається окислення. Метод інтерференційної індикації застосовується, коли товщина плівок змінюється в межах  $40 < h < 500$  нм.

По мірі потовщення плівки спочатку відбудеться інтерференційне згасання на синьому краю спектру. Товщина плівки, що характеризує зв'язок кольоровості ліній першого порядку  $\lambda$  визначається співвідношенням:



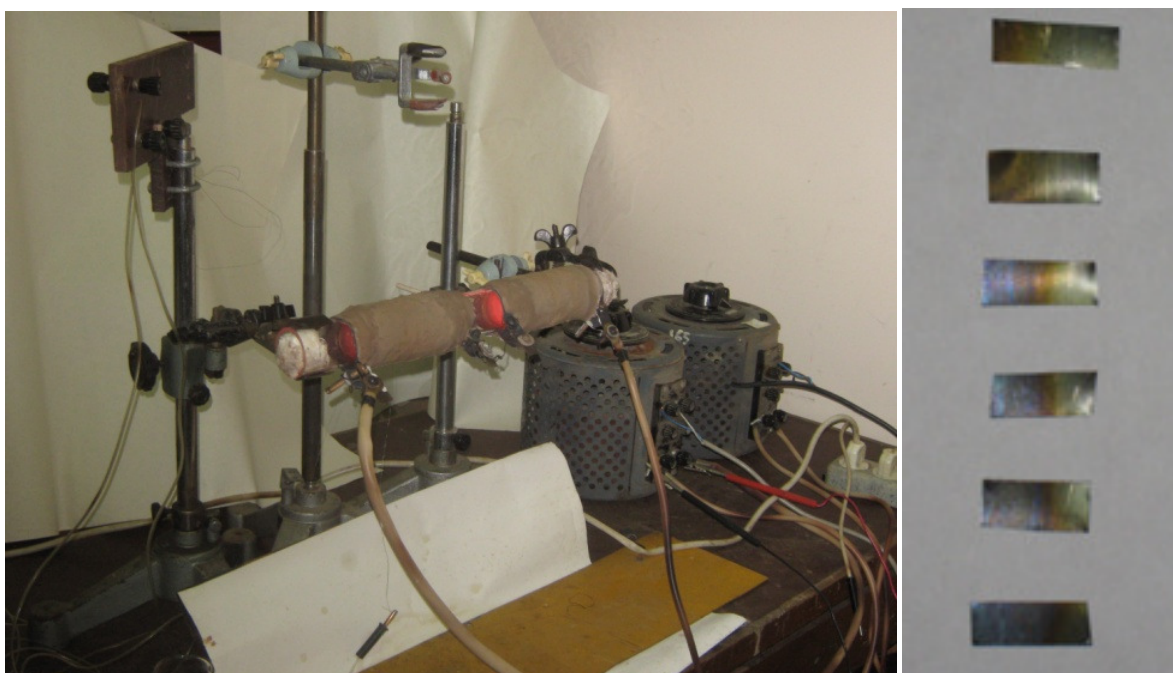


Рис. 1. Експериментальна установка і окислені зразки

$$h = \frac{\lambda}{4n}.$$

Безпосередньо по цій формулі можна визначати товщину оксидної плівки, якщо два монохроматичних променя світла, проходячи крізь прозору плівку на металі, відбиваються один від зовнішньої поверхні, інший, пройшовши плівку, безпосередньо від поверхні металу.

Якщо ж на зразок падає білий світ, то в результаті інтерференції відбудеться інтерференційне згасання всього лише однієї з хвиль певного кольору і пучок променів відіб'ється забарвленим в додатковий колір. Тоді інтерференційне згасання фіолетового кольору дає перше жовте фарбування плівки, інтерференція довших хвиль даватиме послідовно помаранчевий, червоний, пурпурний, фіолетовий і синій кольори. Знаючи, показник заломлення плівки і визначаючи довжину інтерференційної хвилі (для цього по видимому забарвленню плівки встановлюють її колір) по формулі можна розрахувати товщину плівки.

**Експериментальна установка.** Для вивчення кінетики і термодинаміки окислення заліза на початковій стадії були використані прямокутні зразки у вигляді пластинок заліза марки ЖЧК-2 з розмірами 20 x 10 x 1 мм. Джерелом нагрівання служила горизонтальна трубчаста піч з кварцового скла (рис.1). Нагрівальні елементи (ніхромовий дріт з біфілярним намотуванням) розташовуються з двох кінців трубки, між ними знаходилося оглядове вікно. Бічні отвори трубки закривалися шамотними пробками, зразки перед завантаженням в піч знежирювалися спирто-ефірною сумішшю і висушувалися в сушильній шафі при температурі 40 °С протягом п'яти хвилин. Температура регулювалася з допомогою Латру і контролювалася за допомогою тарованих хромель-алюмельових термопар по температурах кипіння олова, свинцю і чистого срібла. Температура вимірювалася, як в самій печі, так і на поверхні пластинки, що знаходиться в

**Таблиця 1.** Температурна залежність часу появи кольорів мінливості при окисленні заліза на повітрі при температурах 253 - 375°C. Відносна похибка при 273 °C складає 15-20%, при інших температурах 1-2%.

колір <i>h</i>	жовтий 46нм	помаранчевий 52нм	червоний 58нм	пурпурний 63нм	фіолетовий 68нм	синій 72нм
<i>t</i> , °C	<i>τ</i> , с					
253	780	1680	3840	7440	15000	26400
300	140	161	186	212	243	270
325	112	125	145	164	186	208
350	90	99	110	120	134	146
375	81	91	99	107	115	123

печі. Товщина плівки, що утворилася за рахунок високотемпературного окислення, оцінювалася по кольорах мінливості [3, С. 188]. Час появи інтерференційних картинок визначався за допомогою двострілочного секундоміра СД-51М.

У табл. 1 представлена експериментальні дані товщини оксидної плівки *h* і часу появи інтерференційних кольорів мінливості при різних температурах. Час появи кольорів мінливості усереднювався по трьом зразкам, при цьому на кожному зразку проводилося не менше 4-5 вимірювань.

**Аналіз результатів.** При проведенні досліджень час появи кольорів мінливості при температурах, нижче 200°C вимірювалося годинами і днями. Наприклад, при температурі 200 °C жовтий колір мінливості з'явився через 26 хвилин, а наступний за ним помаранчевий не з'явився навіть через 6 годин.

В табл. 1 приведені експериментальні дані залежності товщини оксидної плівки від часу окислення при різних температурах. Видно, що зі збільшенням температури криві стають все більш пологими і при температурі 375°C крива практично переходить в пряму лінію.

Зростання тонких окисних плівок на металах при низьких температурах і на перших стадіях окислення металів при високих температурах супроводжується великим самогальмуванням в часі [4], якому відповідає логарифмічний закон окислення. В даному випадку його можна записати таким чином [5]:

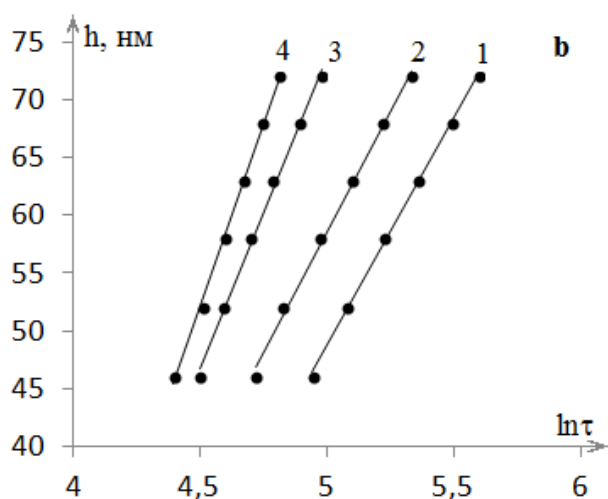
$$h = k \ln \tau + A \text{ або } h = k \ln \tau - k \ln \tau_0, \quad (1)$$

де *k* – стала окислення, *τ* – час, *h* – товщина плівки, *τ*<sub>0</sub> – деяка стала.

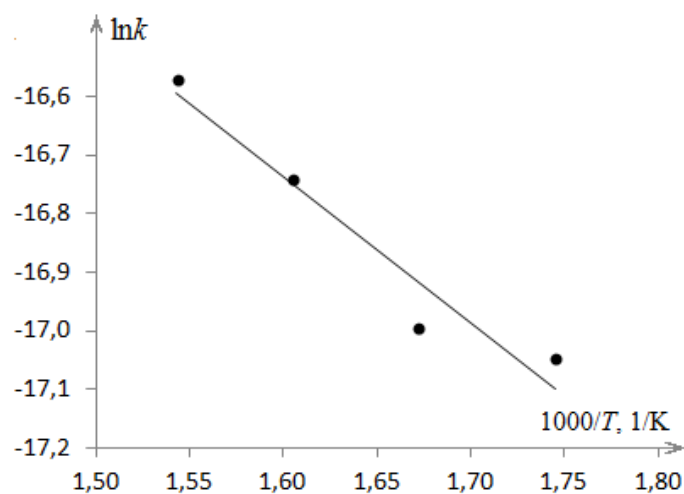
Якщо експериментальні дані представити в координатах *h* і *ln τ*, то виходить лінійна залежність (рис. 2), що свідчить про логарифмічний закон окислення [6].

Логарифмічний закон окислення, згідно теорії Хауффе і Ільшнера, пояснюється тим, що швидкість утворення дуже тонких плівок може контролюватися перенесенням електронів через оксидну плівку шляхом тунельного ефекту [1].

На початковій стадії окислення, коли час зростання товщини дуже малий, відношення об'єму оксиду до об'єму металу приблизно дорівнює одиниці. На



**Рис. 2.** Залежність товщини оксидної плівки від б) логарифму часу при температурах: 1 – 300 °С, 2 – 325 °С, 3 – 350 °С, 4 – 375 °С



**Рис. 3.** Залежність  $\ln k$  від оберненої температури

**Таблиця 2.** Значення сталої окислення  $k$  і сталої  $\tau_0$  для різних температур

$t, ^\circ\text{C}$	253 °С	300 °С	325 °С	350 °С	375 °С
$k \cdot 10^9, \text{ м}$	7.37	39.4	41.5	53.6	63.6
$\tau_0, \text{ с}$	1.48	43.1	36.2	37.6	39.7

металі утворюється плівки орієнтовані відносно кристалічної решітки металу, тобто параметри кристалічної решітки металу і оксиду приблизно однакові. На залізі утворюються тонкі суцільні плівки, що мають високі захисні властивості. Протягом короткого відрізка часу така плівка утворюється і надалі її товщина практично не збільшується, тобто відбувається самогальмування процесу в часі, чому відповідає логарифмічний закон окислення.

З табл. 2 видно, що результати при температурі 253 °С виразно виділяються щодо результатів в температурному інтервалі 300-375 °С. Мабуть, окислення при 253 °С є складнішим і ускладнюється утворенням двох видів оксидів. Як впливає з роботи [1], при таких низьких температурах ( $\approx 250$  °С) швидкість окислення залежить від індексу кристалічної грані і знижується в ряду (100)>(111)>(110). Зародки оксиду на початковому етапі складаються переважно з  $Fe_3O_4$ , вони ростуть, утворюючи однорідну плівку. Вслід за цим відбувається утворення і зростання зародків  $\alpha\text{-}Fe_2O_3$  поверх шару  $Fe_3O_4$ , що і приводить до істотного зниження швидкості реакції.

Стала окислення  $k$  зростає зі зростанням температури (табл. 2). Використовуємо відому її залежність від температури у вигляді закону Арреніуса:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (2)$$

Представляючи в дані табл.2 у вигляді залежності  $\ln k$  від  $1000/T$  по кутовому коефіцієнту (рис. 3) визначаємо «видиму» енергію активації  $E = 20.7$  кДж/моль у температурному інтервалі 300–375 °С.

Використовуючи вираз (1), визначимо швидкість окислення у вигляді швидкості зростання товщини оксидної плівки:

$$\frac{dh}{d\tau} = \frac{k}{\tau_0} \exp\left(-\frac{h}{k}\right). \quad (3)$$

Використовуваний нами метод інтерференційної індикації дозволяє за часом зміни інтерференційної забарвленості плівок судити про швидкість фізико-хімічних процесів, що відбуваються на поверхні заліза при оксидуванні.

**Висновки.** В результаті експериментальних даних за швидкістю окислення сталевих пластин в нагрітому повітрі методом інтерференційної індикації підтверджений логарифмічний закон окислення в інтервалі температур окислення 300-375 °С і проведена оцінка енергії активації.

### Література:

1. Улиг Г. Г., Реви Р. У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. – Л., Химия, 1989. – 456 с.
2. Дж. Скалли Основы учения о коррозии и защите металлов. – М.: Мир, 1978. – 223 с.
3. Попов В. М. Теплообмен через соединения на клеях. – М. Энергия, 1974. – 304 с.
4. Бенар Ж. Окисление металлов. – Том 2. – М.: Metallurgiya, 1960. – 444 с.
5. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов: пер. с англ./ под ред. О. П. Колчина. – Москва: Мир, 1969. – 392 с.
6. Копит Н. Н., Калинин В. В. и др. // сборник тезисов конф. «Дисперсные системы». – 2014. – С. 91-94.

**Копит Н. Х., Копит Н. Н., Калинин В. В., Черненко А. С.**

**Исследование начальной стадии окисления железа в воздухе.**

**Часть 1. Интервал температур 250-400 °С**

### АННОТАЦИЯ

Проводится изучение окисления железа при образовании тонких оксидных пленок по логарифмическому закону на поверхности железа при окислении в атмосфере воздуха. Экспериментальное определение зависимости толщины от времени основано на методе возникновения на поверхности окисленной железной пластинки цветов «побежалости». При увеличении толщины оксидной пленки в результате интерференции ее цвет будет последовательно меняться согласно ряду: желтый, оранжевый, красный, пурпурный, фиолетовый и синий. Получены зависимости толщины пленки (по цвету) от времени ее достижения в нагретой печи при постоянной температуре. Показано, что в интервале температур 250 – 400 °С закон изменения толщины пленки является логарифмическим. При этом константа в данном законе с температурой меняется по закону Аррениуса. Найдена соответствующая энергия активации.

**Ключевые слова:** закон окисления, железо, интерференционная индикация.

***Kopyt N. Kh., Kopyt N. N., Kalinchak V. V., Chernenko A. S.***  
**Investigation of the initial stage of iron oxidation in the air.**  
**Part 1. Temperature range 250-400 °C**

SUMMARY

*Iron oxidation in the case of formation of thin oxide films on the surface of iron plates as a result of their oxidation in air by a logarithmic law has been studied. Experimental studies of kinetics and thermodynamics of the oxidation of chemically pure iron in a horizontal tubular quartz glass furnace have been performed. The samples were heated by a bifilar winding at both ends of the tube. The temperature was measured by the calibrated chromel-alumel thermocouples. The time of occurrence of variability colors was averaged over three plate, on each of which at least 4-5 measurements were taken. The experimental determination of the thickness of the oxide film depending on time is based on the method of occurrence of "variability" colors on the surface of the oxidized iron plate. With an increase in the thickness of the oxide film its color as a result of light's interference will consistently vary according to the series: yellow, orange, red, purple, violet and blue. As a result of the study, it was found that oxidation at 253 °C significantly differs from the results obtained at temperatures of 300-375 °C. The oxidation at 253 °C is more complex, since two types of oxides are formed. It has been assumed that the rate of oxidation depends on the index of the faces of the crystal lattice. Dependences of the thickness of the film (by color) on the time of its formation in a heated furnace at a constant temperature have been obtained. It has been shown that in the temperature range 250 - 400 °C the law of the change in the thickness of the film is logarithmic. In this case, the oxidation constant in this law changes with the temperature according to the Arrhenius law. For the first time, an oxidation constant for pure iron was evaluated at the initial oxidation stage. Its dependence on the temperature was obtained and the corresponding values of the activation energy were found.*

**Key words:** *oxidation law, iron, interference indication.*

УДК 536.46

**Копит М. Х., Копит М. М., Калінчак В. В., Черненко О. С.**

*Одеський національний університет імені І. І. Мечникова*

*E-mail: nikkopyt@gmail.com*

## **Дослідження початкової стадії окислення заліза в повітрі. Частина 2. Інтервал температур 400-625°C**

*Проводиться дослідження окислення заліза при утворенні тонких оксидних плівок по параболічному закону на поверхні заліза в результаті окислення в повітрі та температурах вище (400 - 550 °C) та нижче (575 – 600 °C) точки Шадрона (575 °C). Експериментальне визначення залежності товщини від часу засновано на методі виникнення на поверхні окисленої залізної пластинки кольорів «мінливості». При збільшенні товщини оксидної плівки в результаті інтерференції її колір буде послідовно змінюватися згідно ряду: жовтий, помаранчевий, червоний, пурпурний, фіолетовий і синій. Це відповідає області товщин оксидної плівки від 46 до 72 нм.*

*В області температур 400-550°C на поверхні заліза з'являється стійкий оксид  $Fe_3O_4$  – магнетит. Показано лінійність залежностей  $\ln h$  і  $\ln t$  з тангенсами кута нахилу, рівними 0.5. Отримано значення величини енергії активації, яка є сталою і рівною  $E = 43.0$  кДж/моль. На основі моделі окислення металевої пластинки, яка оснований на визначальній ролі дифузії кисню через оксидну плівку, отримано значення коефіцієнту дифузії кисню  $D = 1.73 \cdot 10^{-13}$  м<sup>2</sup>/с.*

*В області температур 550 – 625 °C відбувається зміна константи швидкості взаємодії заліза з киснем з повітря, що пояснюється стійким утворенням в'юститу  $FeO$ . Всі ізотерми окислення можна описати лінійною залежністю в координатах  $\ln h$  і  $\ln t$ . Показано, що показник ступеня в законі окислення при температурах нижче точки Шадрона дорівнює 2 (параболічний закон), а вище точки Шадрона зростає з ростом температури процесу згідно отриманої залежності  $n = 2 + 0.008(T - 823)$ .*

**Ключові слова:** закон окислення, залізо, інтерференційна індикація, точка Шадрона.

**Вступ.** Процеси окислення заліза пильно привертають увагу, як дослідників, так і практиків [1]. Це викликано тим, що залізо і його сплави мають місце в найбільш масових технологічних процесах. Залізо, як один з найважливіших конструкційних матеріалів, застосовується для виробництва різного роду сталей і сплавів. Сплави заліза з вуглецем, хромом, нікелем, міддю і іншими елементами дозволяють отримувати різні сталі, які відрізняються високою жароміцністю, а також прекрасними механічними, антикорозійними, електричними і термоелектричними властивостями. Більшість виробів із заліза і його сплавів при експлуатації в умовах навколишнього середовища окислюються, а їх поверхні покриваються шаром оксидної плівки. Тому, експлуатаційні властивості, у тому числі і корозійна стійкість, залежить від здатності поверхні оксидних плівок захищати метал від руйнування.

Не дивлячись на те, що окисленню заліза і його сплавів присвячена велика кількість досліджень [2-4], до цих пір в області кінетики і термодинаміки процесів газової корозії заліза в літературі приводяться ті, що суперечать один одному зведення і узагальнення. Це пов'язано з багатьма причинами. Так, при під-

вищенні температури, в залізі відбувається зміна кристалічної структури, може здійснюватися перехід від феромагнетика до парамагнетика, але при цих переходах відбувається зміна кінетичних і термодинамічних закономірностей. Крім того, за певних умов відбувається утворення стійких оксидів: гематиту, магнетиту і вюстита.

Якщо утворення окалини відбувається на повітрі при температурах до 575°C, то в складі окалини можуть перебувати тільки два оксиду: магнетит ( $Fe_3O_4$ ) і гематит ( $Fe_2O_3$ ). У досліджуваній області температур 400 - 550°C найбільший інтерес представляє магнетит  $Fe_3O_4$ , який найактивніше утворюється при цих температурах. Магнетит  $Fe_3O_4$  існує в наступних кристалічних формах: нормальної  $Fe^2 [Fe_2^{3+} O_4]$  і оберненої  $Fe^3 [Fe^{2+} Fe^{3+} O_4]$ . Обернена форма виникає при температурах, більших ніж 125 К, тобто при звичайних (кімнатних) температурах саме ця форма шпінелі є стійкою [1]. Обернена форма  $Fe_3O_4$  володіє високими магнітними і електричними властивостями.

При температурах, що перевищують 570 ° С, всі раніш утворені оксиди заліза стійкі, а в окалині може виникнути ще й третій оксид - вюстит ( $FeO$ ). При цьому, існує певний порядок в розташуванні шарів: найбільш бідна киснем сполука розташовується ближче до поверхні металу, а найбільш багата стикається з навколишнім середовищем.

Співвідношення шарів оксидів в атмосфері повітря становить в середньому:  $FeO : Fe_3O_4 : Fe_2O_3 = 100 : 10 : 1$ . Велика товщина шару вюстита обумовлена високим значенням коефіцієнта дифузії катіонів у  $FeO$  в порівнянні з іншими оксидними шарами [2]. Збільшення частки вюститу в окалині сприяє збільшенню температури окислення, а також зниження тиску кисню [3]. Утворений при даних умовах оксидний шар характеризується постійним концентраційним градієнтом по залізу, обумовленим відмінностями в складі вюститу на границі залізо/вюстит ( $Fe_{0,954}O$ ) і вюстит/магнетит ( $Fe_{0,836}O$ ).

Виходячи з діаграми стану залізо - кисень [2], утворення вюститу може відбуватися при температурах, більших, ніж 575 ° С і підвищеному (в порівнянні з повітрям) парціальним тиском кисню. З цієї діаграми випливає, що в атмосфері повітря при температурі Шадрона ( $t = 575$  ° С) стійким є магнетит  $Fe_3O_4$ . Вюстит може бути отриманий в спеціальних умовах. Він метастабільний і при температурах нижче 400 °С розкладається з утворенням  $Fe$  і  $Fe_3O_4$ [3].

Виходячи з викладеного, можна припустити, що до точки Шадрона в галузі сталого термодинамічної існування оберненого магнетиту  $Fe_3O_4$ , окислення заліза відбувається за рахунок дифузії, при якій точці Шадрона - чисто хімічний (кінетичний) процес, а при  $t > 575$  °С – дифузійно-кінетичний.

При газовій корозії заліза, разом з іншими чинниками, температура здійснює великий вплив, як на сплав оксидних плівок, що утворюються, так і на закони зростання цих плівок [2-4,6]. Підвищення температури є важливим чинником, що впливає на швидкість окислення заліза. Вплив температури на окислення металів пов'язаний з характером температурної залежності константи швидкості хімічної реакції і коефіцієнта дифузії. Обидві ці величини підкоряються експоненціальним законам, подібним до закону Арреніуса:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

де  $k$  – константа швидкості хімічної реакції,  $R$  – універсальна газова стала, Дж/(моль·К);  $E$  – енергія активації хімічної реакції або дифузії, Дж/моль;  $T$  – абсолютна температура, К.

Таким чином, залежно від температурних умов окислення заліза можна отримати той або інший оксид. На цьому заснована, зокрема, можливість отримання на поверхні заліза шару магнетиту, що володіє магнітними властивостями, при порівняно невисокій агресивності середовища.

Метою даної роботи є детальне вивчення окислення заліза при утворенні тонких оксидних плівок на поверхні заліза при окисленні в атмосфері повітря при температурах 400- 625 °С.

**Метод визначення коефіцієнта дифузії кисню в оксиді.** Окислення металу відбувається за рахунок дифузії, яка є одним із наслідків теплового руху атомів в кристалічній структурі. В результаті перескоків атомів в сусідні або міжвузольні позиції відбувається їх направлене переміщення. При звичайних температурах дифузійні процеси протікають дуже поволі. Для їх прискорення необхідно нагрівати кристал. Знання коефіцієнтів дифузії кисню, як в оксиді, так і в металі, важливо для розуміння механізму окислення при різних температурах, що дає можливість встановити розподіл концентрації кисню по товщині окисленого металу. Окислення заліза відбувається за рахунок дифузії кисню, направленої всередину оксидної плівки, яка має дефіцит кисню і містить кисневі вакансії, а потім до неокисленої поверхні металу.

Розглянемо окислення заліза в області температур 400 – 550 °С. Як показали наші експерименти і експерименти інших дослідників [2-5], окислення в цій температурній області протікає по параболічному закону. Закон зростання оксидної плівки матиме вигляд:

$$h^2 = k_h \tau, \quad h = \sqrt{k_h \tau}, \quad (1)$$

де  $h$  – товщина оксидної плівки, м;  $k_h$  – параболічна стала зростання товщини плівки, м<sup>2</sup>/с;  $t$  – час, с.

По аналогії з параболічною константою зростання товщини введемо параболічну константу приросту маси на одиницю площі поверхні:

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = M^2 = k_m \tau, \quad M = \sqrt{k_m \tau}, \quad (2)$$

де  $M$  – приріст маси на одиниці площі металевої пластини, кг/м<sup>2</sup>;  $k_m$  – параболічна константа зміни приросту маси, кг<sup>2</sup>/(м<sup>4</sup>с). Приріст маси  $M$  фактично дорівнює масі кисню що перейшов з газу в оксид.

Враховуючи, що товщина оксидної плівки є тонкою, розподіл концентрації кисню всередині неї в процесі дифузії можна вважати лінійним. Накопичення кисню на внутрішній поверхні плівки не відбувається, тому концентрація кисню на межі метал-оксид дорівнює нулю. У стаціонарному випадку швидкість приросту маси пластини одиничної площі повинна дорівнювати густині масового потоку кисню через оксидну плівку:



$$\frac{dM}{d\tau} = -D \frac{\partial c}{\partial x} \approx D \frac{c_0}{h}, \quad (3)$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії кисню через оксид,  $\text{м}^2/\text{с}$ ,  $c$  – масова концентрація кисню всередині плівки, яка є залежною від відстані  $x$  до зовнішньої поверхні оксидної плівки,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $c_0$  – масова концентрація кисню на зовнішній поверхні оксиду, яка приймається рівною значенню в газі,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Концентрація кисню в нагрітому повітрі (мольна частка кисню  $n = 0.21$ ) з температурою  $T$  і тиску  $P_0 = 1$  атм визначимо як

$$c_0 = \frac{n P_0 \mu_{O_2}}{RT}.$$

Підставляючи (1) і (2) в (3), отримуємо

$$\frac{dM}{d\tau} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k_m}{\tau}} = D \frac{c_0}{\sqrt{k_h \tau}},$$

звідки коефіцієнт дифузії

$$D = \frac{\sqrt{k_m k_h}}{2c_0}. \quad (4)$$

З рівняння хімічної реакції  $3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$  ясно, що маси компонентів суміші, що прореагували і утворилися, строго пов'язані між собою. Отже, і між швидкостями утворення оксиду і швидкістю зникнення кисню в реакції існує зв'язок [6]:

$$M = \frac{2\mu_{O_2}}{\mu_{ox}} \frac{d(m_{ox} / S)}{d\tau},$$

а, отже,

$$\frac{d(m_{ox} / S)}{d\tau} = \frac{\mu_{ox}}{2\mu_{O_2}} D \frac{c_0}{h}. \quad (5)$$

Тут  $\mu_{O_2}$ ,  $\mu_{ox}$  – молярні маси кисню і оксиду,  $\text{кг}/\text{моль}$ ;  $\rho_{ox}$  – густина оксиду,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $m_{ox} = Sh\rho_{ox}$  – маса оксиду,  $\text{кг}$ ;  $S$  – площа пластини,  $\text{м}^2$ .

Маса ж кисню, що запасена в оксиді:  $m_{O_2} = Sh\rho_{ox} \frac{2\mu_{O_2}}{\mu_{ox}}$ .

Тому з (3) і (5) швидкості росту товщини оксиду і приросту маси рівні:

$$\frac{dM}{d\tau} = \frac{2\mu_{O_2}}{\mu_{ox}} D \rho_{ox} \frac{c_0}{M} \quad \text{и} \quad \frac{dh}{d\tau} = \frac{\mu_{ox}}{2\mu_{O_2} \rho_{ox}} \frac{1}{h} D \frac{c_0}{h}.$$

Звідси, після інтегрування і порівнюючи з (2) і (1), сталі окислення дорівнюють

$$k_m = \frac{4\mu_{O_2}}{\mu_{ox}} D \rho_{ox} c_0 \quad \text{и} \quad k_h = \frac{\mu_{ox}}{\mu_{O_2} \rho_{ox}} \frac{c_0}{h} D. \quad (6)$$

Порівняння їх дозволяє отримати (4).

**Таблиця 1.** Час появи кольорів «мінливості», що визначають товщину плівок при температурах 400 - 550°C

колір $h$	жовтий 46нм	помаранчевий 52нм	червоний 58нм	пурпурний 63нм	фіолетовий 68нм	синій 72нм
t°C	τ,сек					
400	73.0	93.3	116.0	136.9	159.5	178.8
425	54.6	69.8	86.8	102.4	119.3	133.8
450	42.6	54.4	67.7	79.9	93.1	104.4
475	34.5	44.1	54.8	64.7	75.4	84.5
500	26.6	34.0	42.3	49.9	58.1	65.2
525	21.6	27.6	34.3	40.5	47.2	52.9
550	18.0	23.0	28.6	33.8	39.3	44.1

**Експериментальні дослідження в області температур 400-550 °С.** Дослідження проводилися по викладеній раніше методиці [5]. Товщина оксидної плівки фіксувалася по появі кольорів «мінливості». Дослідження проводили в області температур 400-550°C. У цій ділянці температур в атмосфері повітря на поверхні заліза з'являється стійкий оксид  $Fe_3O_4$  - магнетит, тобто визначальною стадією окислення заліза є дифузія кисню через плівку магнетиту. У цьому інтервалі температур, як вказано вище, кінетична залежність зростання товщини оксиду виникає з першого закону Фіка, коли весь кисень, що поступає в зону реакції, встигає прореагувати з металом.

Прологарифмувавши (1), отримаємо:

$$\ln k_h = 2 \ln h - \ln \tau \quad (7)$$

У табл. 1 приведені експериментальні дані появи кольорів «мінливості» в залежності від температури з кроком  $25 \pm 0.2$  °С.

Якщо експериментальні дані табл. 1 представити в координатах  $\ln h$  і  $\ln \tau$ , то на графіку будуть паралельні ізотерми з тангенсами кута нахилу, рівними 0.5, що добре узгоджується з моделлю чисто дифузійного зростання оксидної плівки. Константа  $k_h$ , згідно (6), пропорційна коефіцієнту дифузії, який є експоненціальною функцією енергії активації дифузії  $E$  і температури  $T$ :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (8).$$

Прологарифмувавши вираз (7), отримаємо:

$$\ln k_h = \ln k_{h0} - \frac{E}{RT}. \quad (9).$$

Використовуючи експериментальні дані табл. 1, визначимо значення  $\ln k_h$  при різній товщині і часах утворення плівок (табл. 2), а також розрахуємо залежність коефіцієнта  $k_h$  від температури.

На рис. 2 представлені експериментальні дані залежності коефіцієнта дифузії від температури в арреніусовських координатах  $\ln k_h$  від  $10^3/T$ . Величина енергії активації є величиною сталою і рівною  $E = 43.0$  кДж/моль.

**Таблиця 2.** Залежність коефіцієнта  $k_h$  від температури

$t, ^\circ\text{C}$	400	425	450	475	500	525	550
$1000/T, 1/\text{K}$	1.486	1.432	1.383	1.337	1.294	1.253	1.215
$k_h, 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$	29.00	38.75	49.63	61.35	79.54	97.99	117.58
$-\ln k_h$	38.08	37.79	37.54	37.33	37.07	36.86	36.68

**Таблиця 3.** Залежність коефіцієнтів дифузії і параболічних констант від температури окислення заліза

$t, ^\circ\text{C}$	400	435	450	475	500	525	550
$k_h, 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$	29.00	38.75	49.63	61.35	79.54	97.99	117.58
$k_m, 10^{-11} \text{ кг}^2/(\text{м}^4\text{с})$	5.97	7.97	10.21	12.62	16.37	20.16	24.19
$D, 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$	1.73	2.40	3.18	4.07	5.45	6.94	8.58

Для порівняння експериментальних і теоретичних даних визначимо коефіцієнт дифузії кисню в оксиді з використанням приросту і товщини оксидної плівки заліза.

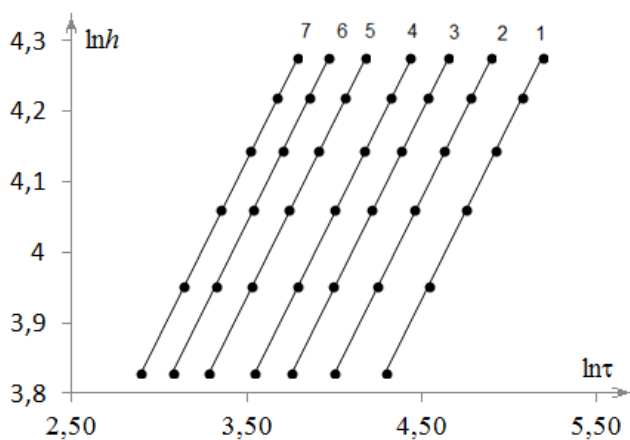
Як приклад визначимо зміну приросту і константу зростання оксиду для температури  $400^\circ\text{C}$  і жовтого кольору мінливості ( $h = 46 \text{ нм}$ ,  $\tau = 73.0 \text{ с}$ ,  $k_h = 29.0 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ ). Розглянемо оксид  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Його молекулярна вага  $0.232 \text{ кг/моль}$ , густина  $5200 \text{ кг/м}^3$ . Відсоток ваги кисню в оксиді  $2\mu_{\text{O}_2} / \mu_{\text{ox}} = 27.6\%$ . Маса кисню, що приходить на одиницю поверхні оксидної плівки, дорівнює:  $M = m_{\text{O}_2} / S = 0.276 \cdot h\rho_{\text{ox}} = 6.6 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^2$ . Параболічна константа зміни приросту:

$$k_m = \frac{M^2}{\tau} = \frac{(6.6 \cdot 10^{-5})^2}{73.0} = 5.97 \cdot 10^{-11} \text{ кг}^2/(\text{м}^4\text{с}).$$

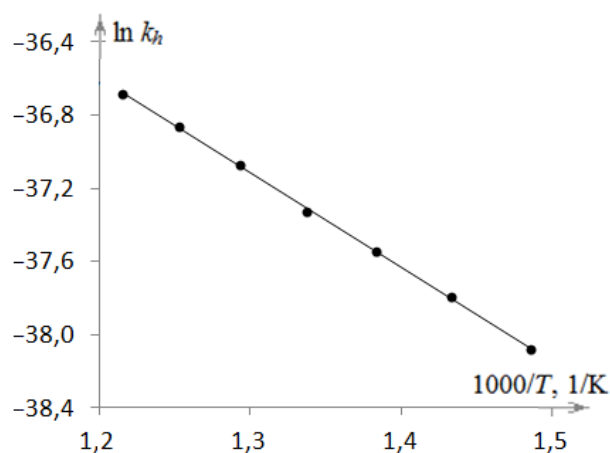
При цьому коефіцієнт дифузії з (4) або (6) рівний

$$D = 1.73 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}.$$

**Експериментальні дослідження в області температур  $550 - 625^\circ\text{C}$ .** У табл. 4 і на рис.3 представлені результати зміни товщини оксидної плівки  $h$  при окисненні заліза в атмосфері повітря в області температур  $550 - 625^\circ\text{C}$ . Як по-



**Рис 1.** Залежність  $\ln h$  ( $h$  в нм) від  $\ln \tau$  для температур  $400-550^\circ\text{C}$ : 1 –  $400^\circ\text{C}$ , 2 –  $425^\circ\text{C}$ , 3 –  $450^\circ\text{C}$ , 4 –  $475^\circ\text{C}$ , 5 –  $500^\circ\text{C}$ , 6 –  $525^\circ\text{C}$ , 7 –  $550^\circ\text{C}$



**Рис. 2.** Залежність коефіцієнта дифузії  $\ln k_h$  від оберненої температури

**Таблиця 4.** Час  $\tau$  (в секундах) появи інтерференційних кольорів мінливості, що визначають товщину оксидних плівок  $h$  при температурах  $t = 550-625^\circ\text{C}$

$h$ , нм	46	52	58	63	68	72
$t$ , $^\circ\text{C}$						
550	18	23	29	34	39	44
562	16	20	26	30	35	40
574	14	17	22	26	31	35
585	11	14	18	22	26	30
600	9	12	16	19	23	26
613	8	11	15	18	21	24
625	7	10	13	16	20	23

**Таблиця 5.** Залежність константи швидкості показника ступеня окислення заліза від температури при появі кольорів мінливості

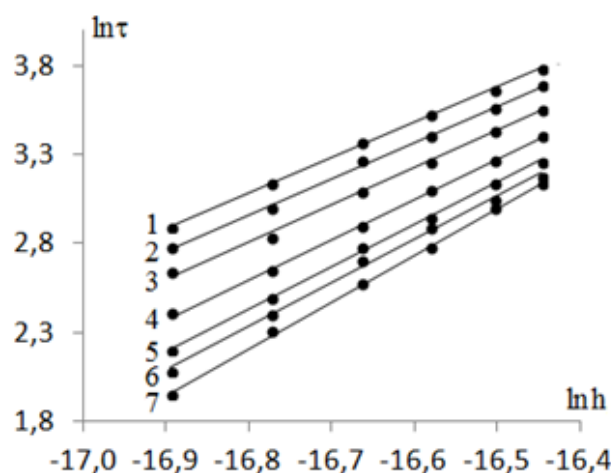
$t$ , $^\circ\text{C}$	550	562	574	585	600	613	625
$-\ln k$	36.5	37.3	37.8	40.5	42.4	43.5	46.4
$k, 10^{-21}$	$13.9 \cdot 10^4$	$61.5 \cdot 10^3$	$37.3 \cdot 10^3$	2700	380	125	6.6
$n$	1.99	2.05	2.08	2.25	2.38	2.45	2.63

казали наші попередні дослідження, так і результати інших дослідників, в даній області температур відбувається зміна константи швидкості взаємодії заліза з киснем з повітря.

Виходячи з теорії «адсорбція-хімічна взаємодія», можна припустити, що в цій області температур відбувається зміна механізмів з дифузійного на кінетичний і з кінетичного на дифузійно-кінетичний.

Відповідно до сучасних уявлень, в гетерогенних системах процеси окислення металів починаються з адсорбції та подальшої дифузії. При адсорбції двоатомні газоподібні молекули кисню дисоціюють на атоми, тобто в разі окислення дифундують атоми кисню. В області розглянутих нами температур зростання оксидних плівок буде відбуватися по-різному. Так, в області температур до  $575^\circ\text{C}$  зростання плівок буде відбуватися в області дифузійного контролю, при  $575^\circ\text{C}$  (точка Шадрона) окислення відбувається в області кінетичного контролю і йде стійке утворення вюстіта, а після  $575^\circ\text{C}$  йде окислення по дифузійно-кінетичному контролю. При цьому швидкість окислення різко збільшується із зростанням температури.

При дослідженні процесу зростання оксидної плівки, як при дифузійному контролі, так і при дифузійно-кінетичному контролі, можна



**Рис 3.** Залежність  $\ln \tau$  від  $\ln h$  ( $h$  в м) для температур  $550-625^\circ\text{C}$ :  
1 –  $550^\circ\text{C}$ , 2 –  $562^\circ\text{C}$ , 3 –  $574^\circ\text{C}$ , 4 –  $585^\circ\text{C}$ ,  
5 –  $600^\circ\text{C}$ , 6 –  $613^\circ\text{C}$ , 7 –  $625^\circ\text{C}$

скористатися рівнянням Еванса:

$$h^n = k\tau. \quad (10)$$

Показник степеня в законі окислення легко знаходиться як кутовий коефіцієнт в залежності, отриманої після інтегрування (10):

$$\ln \tau = n \ln h - \ln k. \quad (11)$$

На рис. 3 представлені в логарифмічних координатах зростання товщини оксиду з часом. Всі ізотерми окислення можна описати лінійною залежністю, що підтверджує (11).

В табл. 5 представлені значення показника степеня в законі окислення і константи окислення при різних температурах (товщина оксиду підставлялася в метрах), отримані при обробці експериментальних даних в табл.4.

Як зазначено в роботі [7], при зростанні плівки в дифузійно-кінетичному режимі і при протіканні процесу в ізотермічних умовах, показник ступеня в рівнянні Еванса залежить від товщини плівки  $h$  і від часу  $\tau$ , а його величина буде  $n \geq 2$ . Його збільшення можна апроксимувати залежністю

$$n = 2 + 0.008(T - 823).$$

**Висновки.** Таким чином, виходячи з експериментальних даних, в роботі отримані значення коефіцієнта дифузії через плівку магнетиту і визначені основні термічні константи дифузії кисню через шар оксидної плівки. Проведені розрахунки коефіцієнта дифузії з використанням лінійної зміни маси кисню, що дифундував в зразок. Показано, що закон окислення в інтервалі температур 400 – 625 °С є степенним. При температурах нижче точки Шадрона (575 °С) показник степеня дорівнює 2, що відповідає параболічному закону. При температурах вище точки Шадрона показник степеня зростає зі збільшенням температури окислення.

#### Література:

1. *Рябухин А. Г.* Нормальные и обращенные шпинели // Труды конференции. Современные проблемы электрометаллургии. – Челябинск, ЮУрГУ, 2001. – С. 55-58
2. *Хауффе К.* Реакция в твердых телах и на их поверхности. Ч.II. // Пер.с нем.– М.: ИЛ, 1963. – 275 с.
3. *Бенар Ж.* Окисление металлов. – Том 2. – М.: Metallurgia, 1960. – 444 с.
4. *Кофстад П.* Высокотемпературное окисление металлов: пер. с англ./ под ред. *О. П. Колчина.* – Москва: Мир, 1969. – 392 с.
5. *Копыт Н. Н. Калинин В.В. и др.* //сборник тезисов конф. «Дисперсные системы». – 2014. – С. 86-90.
6. *Kalinchak V. V. and Chernenko A. S.* High-temperature heat and mass transfer and stefan flow on the surface of preheated metal particle in cold air // High Temperature. – 2009. – Vol. 47, No. 3. – P. 415–423.
7. *Копыт Н. Н. Калинин В. В. и др.* // сборник тезисов конф. «Дисперсные системы». – 2014. – С. 91-94.

**Копит Н. Х., Копит Н. Н., Калинин В. В., Черненко А. С.**

**Исследование начальной стадии окисления железа в воздухе.  
Часть 2. Интервал температур 400-625°C**

*Проводится исследование окисления железа при образовании тонких оксидных пленок по параболическому закону на поверхности железа в результате окисления в воздухе и температуре выше и ниже точки Шадрона (575 °C). Экспериментальное определение зависимости толщины от времени основано на методе возникновения на поверхности окисленной железной пластинки цветов «побежалости». При увеличении толщины оксидной пленки в результате интерференции ее цвет будет последовательно меняться согласно ряду: желтый, оранжевый, красный, пурпурный, фиолетовый и синий. Определяется энергия активации и коэффициент диффузии кислорода через оксид. Показано, что показатель степени в законе окисления при температурах ниже точки Шадрона равняется 2 (параболический закон), а выше точки Шадрона растет с ростом температуры процесса.*

**Ключевые слова:** закон окисления, железо, интерференционная индикация, точка Шадрона.

**Kopyt N. Kh., Kopyt N. N., Kalinchak V. V., Chernenko A. S.**

**Investigation of the initial stage of iron oxidation in the air.  
Part 2. Temperature range 400-625 °C**

SUMMARY

*Iron oxidation in the case of formation of thin oxide films on the surface of iron plates as a result of their oxidation in air by a parabolic law at temperatures above(400-550 °C) and below (575 – 600 °C) the Shadronpoint (575 °C)has been studied.Studies are performed on the experimental plant described in the first part of the article, published in this issue of the journal.The experimental determination of the thickness of the oxide film depending on time is based on the method of occurrence of "variability" colors on the surface of the oxidized iron plate. With an increase in the thickness of the oxide film its color as a result of light's interference will consistently vary according to the series: yellow, orange, red, purple, violet and blue. This corresponds to the range of the oxide film's thickness from 46 to 72 nm.*

*In the temperature range of 400-550 °C, a stable oxide Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetite) appears on the iron's surface. It was shown that the dependences  $\ln h$  of  $\ln t$  for all investigated temperatures are linear and have tangents of inclination angles equal to 0.5. The obtainedvalue of the activation energyis constant and equal to  $E = 43.0$  kJ/mol.*

*The oxygen diffusion coefficient  $D = 1.73 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  was obtained according to the oxidation model of a metal plate, which is based on the determinant role of oxygen diffusion through an oxide film.*

*In the temperature range of 550 - 625 °C, the change in the rate of the constant of the interaction between iron and oxygen from the air is due to the stable formation of wustite FeO. All of the oxidation isotherms can be described by the linear dependence in the coordinates  $\ln h$  and  $\ln t$ . It was shown that the index of degree in the oxidation law at the temperatures below the Shadronpoint is equal to 2 (the parabolic law), and above the Shadron point it increases with increasing temperature of the process in accordance with the obtained dependence  $n = 2 + 0.008 (T-823)$ .*

**Key words:** oxidation law, iron, interference indication, Shadron point

## УДК 536.423.1

**Вербінська Г. М., Британ А. В., Карбовський В. Л., Клецонок Т. В.**

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
фізичний факультет, вул. Володимирська 64/13, Київ, 01601, Україна  
E-mail: a\_britan@ukr.net*

### **Випаровування спиртів та бінарних спиртових розчинів в дифузійному режимі**

*Представлені результати експериментальних досліджень швидкості випаровування підвишених крапель представників гомологічного ряду спиртів (пропанол-октанол) в інтервалі тисків 750 - 30 мм. рт. ст. в атмосфері азоту при значенні температури газозового середовища 20 °С. Показано що при тисках більших за 100 мм рт. ст. випаровування всіх досліджених речовин відбувається в дифузійному режимі. Запропоновано модель для перевірки ідеальності бінарного розчину. За використання запропонованої моделі здійснено розрахунки для випадку бінарного розчину пропанол-октанол різних початкових концентрацій. Показано, що на початковому етапі випаровування цей розчин може вважатися ідеальним.*

**Ключові слова:** випаровування, крапля, спирт, тиск.

Експериментальний та теоретичний розгляд процесів пов'язаних з випаровуванням має тривалу історію [1] однак і на сьогоднішній день продовжує лишатися задачею, яка має значний як фундаментальний так і прикладний інтерес [2]. Випаровування широко використовується в процесах очистки речовин, сушки матеріалів, розділення рідких сумішей, тощо. На швидкість випаровування крапель впливає цілий ряд факторів: температура та тиск оточуючого середовища, вологість атмосферного газу, оптичне опромінення, присутність домішок в атмосфері та ін. [2]. Актуальним напрямком в галузі досліджень випаровування рідин, який має як фундаментальну так і прикладну цінність є дослідження випаровування розчинів. Зокрема, значну актуальність має вивчення кінетики випаровування рідинних систем, які можуть слугувати основою для розробки біопалив на основі багатокомпонентних розчинів спиртів [3].

Найпростішою моделлю для опису процесу випаровування є запропонована Максвеллом, яка містить наступні наближення: крапля рідини і парогазова суміш навколо неї нерухомі, відсутній градієнт температури, віддалення пари від поверхні краплини в газове середовище відбувається шляхом дифузії (дифузійний режим випаровування). Швидкість випаровування в такому випадку визначається за формулою Максвелла [4]:

$$I_m = \frac{dm}{dt} = 4\pi D r (C_0 - C_\infty), \quad (1)$$

яку зручно представити у вигляді

$$\frac{dS}{dt} = \frac{8\pi D (C_0 - C_\infty)}{\rho}. \quad (2)$$

Як було показано Фуксом [4], одержана Максвелом формула (1) не може в повній мірі описати процеси випаровування в реальних умовах. Тому виникає необхідність врахування поправок до формули Максвелла.

Процес випаровування краплини в природному режимі призводить до її охолодження. Температура краплини знижується до моменту встановлення квазістаціонарного режиму випаровування. Існування градієнту температури навколо краплини змушує взяти до уваги залежність коефіцієнта дифузії від температури для великих значень  $(T_\infty - T_0)$ , де  $T_\infty$  – температура фонового газу на великій відстані від краплини. Коефіцієнт дифузії в (1) вданому випадку має розраховуватися за формулою  $D = \sqrt{D_0 D_\infty}$ . Крім того існування градієнту температур навколо краплини, що випаровується в гравітаційному полі, призводить до виникнення гідродинамічного потоку від поверхні краплини, який прискорює її випаровування. Дане явище отримало назву вільної конвекції. Аналітичне врахування цього ефекту є складним, в зв'язку з цим для опису даного ефекту використовується теорія подібності. Фізичні властивості середовища, де відбувається дифузія, характеризують за допомогою критерію Шмідта

$Sc = \frac{\nu}{D}$  та критерію Грасгофа  $Gr = \frac{8gr^3 \Delta T}{\nu^2 T}$ . Тут  $\nu$  – кінетична в'язкість,  $D$  – коефіцієнт дифузії,  $g$  – прискорення вільного падіння, та  $\Delta T$  – різниця температур, що викликає процес конвекції. Фреслінгом було запропоновано вираз для поправки на вільну конвекцію для випадку тепловіддачі металевій кулі, однак вираз використовується для аналізу експериментальних даних з випаровування (2):

$$Sh = 2 + 0.6Sc^{\frac{1}{3}}Gr^{\frac{1}{4}}. \quad (3)$$

Черчіллем [5] було запропоновано модифікований вираз для опису вільної конвекції (4):

$$Sh = 2 + \frac{0.59(Sc \cdot Gr)^{1/4}}{\left(1 + \left(\frac{0.47}{Sc}\right)^{9/16}\right)^{4/9}}. \quad (4)$$

Іншим важливим ефектом є стефанівський потік: поблизу поверхні краплі, що випаровується, повинен існувати гідродинамічний потік фонового газу, направлений від поверхні. Цю поправку можна записати у вигляді:

$$St = \ln\left(\frac{P - P_0}{P - P_\infty}\right). \quad (6)$$

де  $P$  – повний тиск середовища,  $P_0$  – тиск на поверхні краплі, що випаровується,  $P_\infty$  – тиск пари на нескінченній відстані від краплини  $\rho \rightarrow \infty$ .

Відповідно, модифікована з урахуванням вищенаведених поправок формула Масвела має наступний вигляд:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{8\pi\sqrt{D_0 D_\infty} (C_0 - C_\infty)}{\rho} \cdot \ln\left(\frac{P - P_0}{P - P_\infty}\right) \cdot Sh \quad (7)$$



Однак для, для тисків менших за атмосферний може виникнути відхилення від формули Максвелла, обумовлене існуванням макроскопічного стрибку концентрації фоновому газу та появою так званого  $\Delta$ -шару навколо краплини. Фуксом було отримано вираз для поправки до формули Максвелла на стрибок концентрації (поправка Фукса) [4]. Отримана поправка для випадку коли радіус краплини є значно більшим від розмірів  $\Delta$ -шару має вигляд :

$$I_m = \frac{I_0}{\frac{D}{ru\alpha} + 1}, \quad (8)$$

де  $I_0$  – масовий потік, розрахований за формулою Максвелла,  $r$  – радіус краплі,  $u = v/4$  – четверта частина середньої теплової швидкості молекул пари,

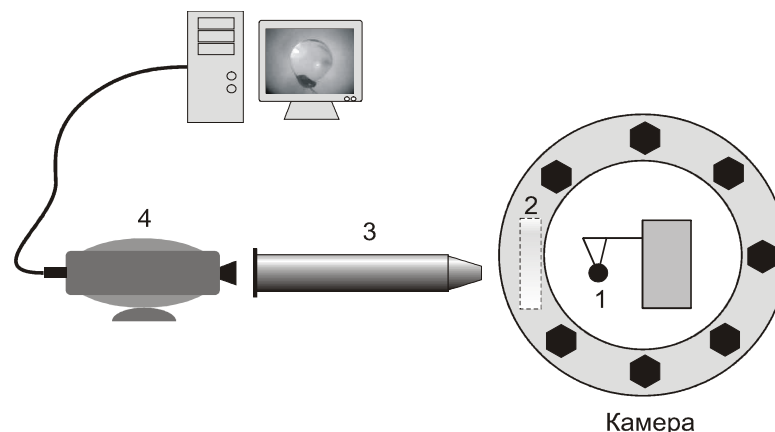
$v = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ . Критерієм, який використовується для розрізнення режимів випаровування є число Кнудсена  $Kn = \lambda/r$ .

Однак, як показано в [6, 7], значення критерію, при якому виникає відхилення від дифузійного режиму, може суттєво залежати від коефіцієнту випаровування речовини краплини.

Використання виразу (7) дозволяє провести розрахунки швидкості випаровування краплини рідини в наближенні дифузійного режиму випаровування. Отже розходження між експериментальним значеннями  $dS/dt$  та розрахованими за використанням (7) свідчить про виникнення  $\Delta$  шару та зміну дифузійного режиму випаровування на перехідний.

**Визначення швидкості випаровування крапель рідин при тисках газового середовища, відмінних від атмосферного.** Для дослідження швидкості випаровування крапель використовувалась установка, схема якої наведена на рис. 1

Камера 2, в якій проводиться дослідження випаровування підвішених крапель 1 має вигляд горизонтально розташованого циліндра об'ємом 20 л з подвійними стінками між, якими пропускається термостатуюча рідина. Термостат підтримує температуру в камері з точністю  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  в діапазоні  $5^\circ\text{C} - 40^\circ\text{C}$ . Температура в камері контролюється за допомогою температурного датчика. В



**Рис. 1.** Схема експериментальної установки для вимірювання швидкості випаровування крапель рідин

якості датчика використовується р-n перехід безкорпусного транзистору. Це дозволило значно зменшити інерційність системи контролю температури. Електронна система дозволяє вимірювати температуру з точністю  $\pm 0.03^\circ \text{C}$ . Другий подібний датчик контролює температуру краплі. Для кращого контакту з рідиною датчик також використовується в якості підвісу для краплі. Використання р-n переходу безкорпусного транзистору одночасно в якості підвісу і датчика температури дозволило значно зменшити теплопровідність через підвіс і максимально наблизитись до умов випаровування вільної краплини.

Для вимірювання випаровування крапель в широкому діапазоні тисків (від нормального до 3-5 мм рт. ст.) до камери підключений спеціальний вакуумний прилад, що дозволяє отримувати в камері низькі тиски. Тиск в камері вимірюється ртутним U- образним манометром і контролюється електронним приладом. Висока герметичність камери дозволяє проводити вимірювання при сталому тиску протягом великого проміжку часу.

В торцевій поверхні камери герметично вмонтовані скляні вікна, що дозволяють освітлювати камеру і спостерігати за процесом випаровування.

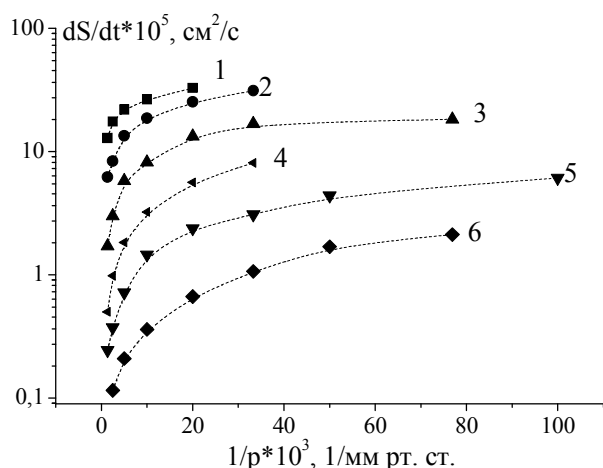
За допомогою відеокамери 4 із розробленою оптичною системою 3, розташованої за межами термостатованого об'єму (рис. 1), підвішена крапля фотографується з певним заданим інтервалом часу. Для якісних вимірювань потрібно встановити такий режим освітлювання, щоб мати чіткий темний край краплі на світлому фоні. Поруч із краплею розміщується провід каліброваної товщини, що дозволяє контролювати масштаб знімку. Зображення краплі записуються автоматично через вибрані інтервали часу, час реєстрації зображень визначається за часом створення файлу.

Представлена експериментальна установка дозволяє провадити дослідження процесів випаровування крапель рідин, при тисках менших від атмосферного, а отже як в дифузійному так і перехідному процесах випаровування. Більш детально методика проведення експериментів наведена в [8].

**Експериментальні результати.** При проведенні досліджень за допомогою установки для дослідження випаровування краплин було проведено ряд експериментів з випаровування підвішених краплин спиртів у діапазоні тисків від атмосферного до 30 мм рт. ст., за значення температури фонового газу  $20^\circ \text{C}$ , та початковим діаметром краплин  $d_0 \approx 2.2 \text{ мм}$ .

Швидкість випаровування крапель етилового спирту становить за атмосферного тиску  $18 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  та зростає зі зменшенням тиску оточуючого середовища. Це не дозволяє провести експерименти з випаровування етанолу при тисках менших за атмосферний. Тому досліди з випаровування для різних значень тиску оточуючого газу були проведені для діапазону спиртів: пропанол-октанол. Залежності площі краплин від часу за сталого тиску для всіх спиртів, як індивідуальних рідин є лінійними, а це означає, що їх можна використовувати для визначення швидкості випаровування крапель спиртів.

Експериментальні результати показують, що температури краплини та газового середовища впродовж дослідів практично не змінюються. Таким чином,



**Рис. 2.** Залежності швидкостей випаровування спиртів від тиску, представлені в оберненому масштабі: 1 – пропанол, 2 – бутанол, 3 – пентанол, 4 – гексанол, 6 – гептанол, 6 – октанол

є можливим зробити висновок, що процес випаровування за сталого тиску відбувається у квазістатичному режимі. Для порівняння кінетики випаровування досліджуваного ряду спиртів залежності швидкостей випаровування досліджених спиртів при їх випаровуванні в атмосфері азоту від тиску в оберненому масштабі, наведені в на рис. 2.

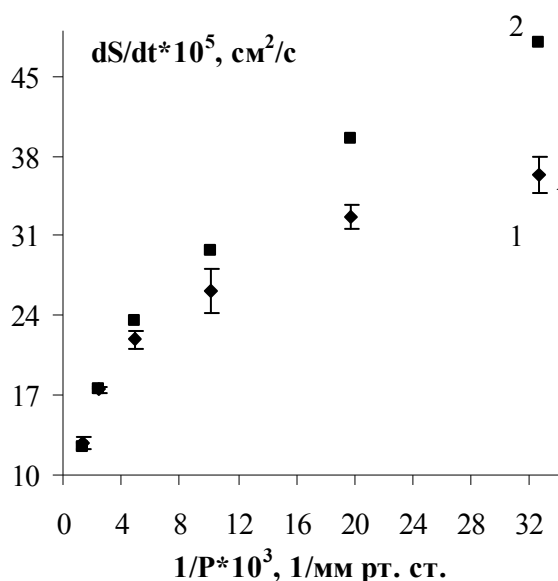
З представлених на рис. 2 залежностей видно, що зі збільшенням молярної маси спирту швидкість випаровування спирту зменшується за сталого значення тиску оточуючого середовища. Аналіз наведених графіків показує, що швидкості випаровування представників

гомологічного ряду спиртів за одного того самого значення тиску та температури газового середовища відрізняються на порядок.

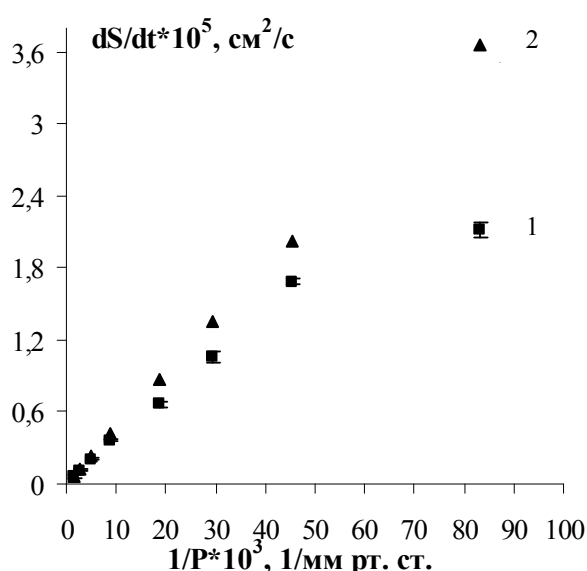
При проведенні розрахунків з моделювання випаровування розчинів зазвичай використовується припущення про те, що випаровування відбувається в дифузійному режимі. Однак у випадку коли коефіцієнт випаровування є набагато меншим за одиницю то відхилення від дифузійного режиму може мати місце коли критерій Кнудсена є набагато меншим за одиницю. Для випадку коли швидкості випаровування компонент розчину значно відрізняються необхідно визначити чи буде для них виконуватися наближення дифузійного режиму випаровування.

На рис. 3 та 4 представлені залежності швидкостей випаровування представників гомологічного ряду спиртів – пропанолу та октанолу одержані з експерименту - 1 та розраховані - 2 за використанням виразу (7). Аналіз одержаних залежностей показує, що відхилення від дифузійного режиму випаровування для пропанолу та октанолу стає значним при значенні тиску газової суміші 100 мм рт ст. Отже, при тисках більших за 100 мм рт ст навколо краплини спирту, що випаровується, відсутній  $\Delta$ -шар. Таким чином застосування рівнянь тепломасопереносу для опису процесу випаровування є виправданим. Проведені розрахунки для інших спиртів показують, що така сама ситуація має місце для всього переліку спиртів від пропанолу до октанолу.

Залежності площі поверхні краплини від часу  $S(t)$  для індивідуальних спиртів є лінійними, що дозволяє за кутом нахилу визначити швидкість випаровування даних речовин. Залежності  $S(t)$  для розчинів носять нелінійний характер, оскільки швидкості випаровування компонент суміші суттєво відрізняються. На рис. 5 представлені часові залежності площі поверхні крапель пропанолу (1) та розчинів пропанол-октанол з початковими концентраціями пропанолу в краплині: 2 – 75%, 3 – 50%, 4 – 25% мольних відсотків відповідно при



**Рис. 3.** Залежність швидкості випаровування краплини пропанолу в атмосфері азоту від тиску при  $T_0=20^\circ\text{C}$ : 1 – експериментальна, 2 – розрахована за формулою Максвелла без урахування поправки на стрибок концентрації



**Рис.4.** Залежність швидкості випаровування краплини октанолу атмосфері азоту від тиску при  $T_0=20^\circ\text{C}$ : 1 – експериментальна, 2 – розрахована за формулою Максвелла без урахування поправки на стрибок концентрації

випаровуванні в атмосфері азоту за значення тиску 740 мм рт ст та температури середовища 20 С

З графіків представлених на рис. 5 видно, що більш інтенсивно випаровується компонента з меншою молекулярною масою. Для великих значень часу кут нахилу  $S(t)$  для всіх наведених графіків для розчинів з різними початковими концентраціями та октанолу співпадає, що означає, що починаючи з певного моменту часу залишається лише одна компонента розчину, а саме октанол.

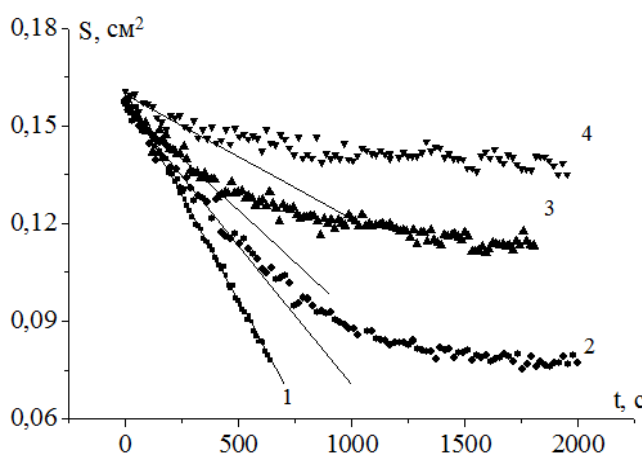
На початку процесу випаровування загальна швидкість випаровування та, відповідно, температура краплини визначається випаровуванням пропанолу, спирту, який має більше значення швидкості випаровування та нижче значення квазістаціонарної температури краплини. На другому етапі загальна швидкість випаровування та температура краплини починає визначатися характеристиками октанолу.

Для випадку коли розчин, що випаровується є ідеальним, для тиску насиченої пари  $P_i$  одного з компонентів виконується закон Рауля [9]:

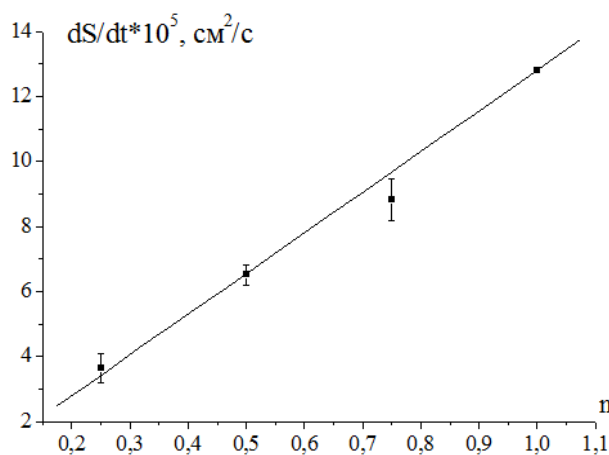
$$P_i = P_{0i} \cdot n_i. \quad (9)$$

де  $P_{0i}$  – тиск насиченої пари чистого і-го компоненту розчину,  $n_i$  – молярна доля і-го компоненту.

Для випадку, коли швидкості випаровування компонент розчину значно відрізняються, на початковому етапі випаровування кількість другого компоненту розчину в краплині залишається майже сталою, а швидкість зміни площі поверхні зумовлюється випаровуванням більш легкої компоненти. Отже, можна



**Рис. 5.** Часові залежності площі поверхні крапель пропанолу (1) та розчинів пропанол-октанол з початковими концентраціями пропанолу в краплині: 2 – 75%, 3 – 50%, 4 – 25% мольних відсотків при випаровуванні в атмосфері азоту за значення тиску 740 мм рт. ст. та температури середовища 20 °С



**Рис. 6.** Залежність швидкості випаровування розчину пропанол – октанол від початкової молярної концентрації пропанолу на першому етапі процесу випаровування

зробити висновок, що коли розчин є ідеальним, це призводить до того, що асимптота проведена до графіка залежності площі поверхні від часу на початковому етапі випаровування має кут нахилу пропорційний початковій молярній концентрації більш легкої компоненти розчину та може бути розрахований за використанням виразу (10):

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS}{dt_{01}} \cdot n_1, \quad (10)$$

де  $\frac{dS}{dt}$  – швидкість випаровування розчину на початковому етапі,  $\frac{dS}{dt_{01}}$  – швидкість випаровування чистої 1-компоненти розчину,  $n_1$  – початкова молярна концентрація 1-ї компоненти розчину.

На рис. 6 наведена залежність кута нахилу, одержаних на основі аналізу експериментальних даних таких асимптот для розчинів пропанол-октанол різної початкової концентрації.

З наведеної на рис.6 залежності видно, що швидкість випаровування розчину пропанол-октанол на першому етапі дійсно може бути апроксимована лінійною функцією, що свідчить про те, що даний розчин на початковому етапі випаровування є ідеальним.

**Висновки.** Експериментально досліджено випаровування представників гомологічного ряду спиртів (пропанол – октанол) в інтервалі тисків газового середовища 740-30 мм рт.ст. Показано, що для всіх досліджених спиртів дифузійний режим випаровування має місце для значень тиску газового середовища більших за 100 мм рт. ст.

Запропоновано модель для перевірки ідеальності бінарного розчину за використанням експериментальних даних з кінетики випаровування на початковому етапі випаровування краплини.

Одержана модель використана для випадку розчину пропанол-октанол різних початкових концентрацій. Показано, що даний розчин може розглядатися як ідеальний.

### Література:

1. *Maxwell J. C.* Diffusion // The Scientific Papers of James Clerk Maxwell; ed. By W.D. Niven. – The University Press, Cambridge. – 1970. – V.2.
2. *Sazhin S. S.*, Droplets and Sprays. – Berlin: Springer, 2014. – 345 p.
3. *Sazhin, S. S., Qubeissi Al., Kolodnytska M., R., Elwardany A. E., Nasiri R., Heikal M. R.* Modelling of biodiesel fuel droplet heating and evaporation // Fuel. – 2018. – V. 4, I. 115. – P. 559-572.
4. *Фукс Н. А.* Испарение и рост капель в газообразной среде.– М.: Изд-во АН СССР, 1954. – 92 с.
5. *Churchill S.W.* Free Convection around Immersed Bodies // Heat Exchanger Design Handbook – Hemisphere Publishing, New York, 1983.
6. *Fukuta N, Walter L. A.* Kinetics of Hydrometeor Growth from Vapor-Spherical Model // J. Atmos. Sci. – 1970. – V. 27, I. 8. – P. 1160-1172.
7. *Davis E. J.* Transport phenomena with single aerosol particles // Aerosol Science and Technology – 1982. – Vol. 2, № 2. – P. 121-144.
8. *Вербінська Г. М., Британ А. В., Карбовський В. Л., Клецонок Т. В.* Випаровування крапель води та нітробензолу під дією ультрафіолетового опромінення // Фізика аеродисперсних систем. – 2010. – № 47. – С. 49–58.
9. *Шахпаронов М. И.* Введение в молекулярную теорию растворов. – М.: ГИТТЛ, 1956. – 507 с.

### ***Вербинская Г. М., Британ А. В., Карбовский В. Л., Клецонок Т. В.*** **Испарение спиртов и бинарных спиртовых растворов в диффузионном режиме**

#### АННОТАЦИЯ

*Представлены результаты экспериментальных исследований скоростей испарения подвешенных капель представителей гомологического ряда спиртов (пропанол-октанол) в интервале давлений 750 - 30 мм. рт. ст. в атмосфере азота при значении температуры газовой среды 20 °С. Показано что при давлениях больших 100 мм рт ст. испарение всех исследованных веществ происходит в диффузионном режиме. Предложена модель для проверки идеальности бинарного раствора. Осуществлены расчеты с использованием данной модели для случая бинарного в раствора пропанол-октанол различных начальных концентраций. Показано, что данный раствор на первом этапе испарения может рассматриваться как идеальный.*

**Ключевые слова:** испарение, капля, спирт, давление.

**Verbinska G. M., Brytan A. V., Karbovskiy V. L., Kleshchonok T. V.**

## **Evaporation of alcohols and binary alcohol solutions in the diffusion regime**

### SUMMARY

*The paper represents the results of the experimental investigation of evaporation rate of alcohols homologous series substances ( propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol , octanol) for the range of environment gas pressure value's 750 - 30 mm Hg in the atmosphere of dry nitrogen and the temperature of the mixture 20 °C. Experimental evaporation rate's values were calculated from droplet's size dependence on time, which was obtained by processing droplet's images. These images were received by using special camera, recording droplet in certain time interval. The droplets were hanged in working chamber at special suspension (chip transistor) allowing also to measure droplet's temperature with accuracy about 0,04° C. The experimental dependence of the rate of evaporation on pressure was analyzed by using the Fuchs theory of evaporation. It has been shown that the deviation from the diffusion regime of evaporation becomes significant for the pressure less than 100 mmHg for all investigated alcohols. Also the model was proposed for checking whether binary solution is ideal by using experimental data from the kinetics of evaporation at the initial stage of evaporation of the droplet. According this model if the solution is ideal and evaporation rates of pure solution components' are very obvious, the evaporation rate of solution at the initial stage is proportional to the initial molar concentration of the solution component which has a higher value of saturated vapor pressure. This model was examined for the case of propanol-octanol solution of various initial concentrations (75, 50 and 25 molar percent). It was calculated experimental evaporation rates of these solutions at the initial stage of evaporation. It was observed they are proportional to initial molar concentration of propanol. Thus, it can be made a conclusion that at the initial stage of evaporation this solution is ideal.*

**Key words:** evaporation, drop, alcohol, pressure.

**Doroshenko A. V.<sup>1</sup>, Glauberman M. A.<sup>1</sup>, Shestopalov K.O.<sup>1,2</sup>, Bodnia A. S.<sup>3</sup>,  
Khalak V. F.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of refrigeration, cryotechnology and eco-energy, Odessa National Academy of Food Technologies, 112 Kanatnaya str., Odessa, 65039, Ukraine,*

<sup>2</sup>*Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, № 1 QuianHu South Road,*

<sup>3</sup>*Ningbo City, 315100, Zhejiang Province, China,*

E-mail: dor\_av43@i.ua, gmchen@zju.edu.cn

## **Evaporative coolers of gases and liquids with a lowered level of cooling**

*This study is dedicated to the creation of the schematic solutions of the evaporative cooling and air conditioning systems, development of the heat and mass transfer equipment for such systems, experimental investigation and analysis of principle possibilities of such systems on the basis of carried out theoretical and experimental research. The theoretical modeling of the coupled heat and mass transfer process in indirect evaporative coolers of water and air is carried out. It is shown that the dew point temperature of the air flow entering the evaporative cooler can be served as a limitation of cooling. The difficulties connected with obtaining the cooling limitation for low-temperature cooling connected with the possible condensation of water vapor in the air flows, when the air flow contacting with water becomes fully saturated before going out from the heat and mass transfer device, are studied.*

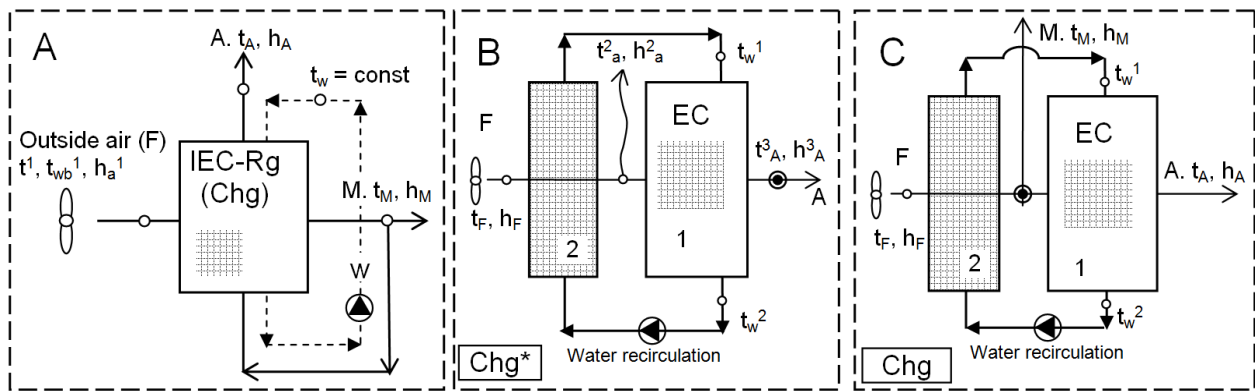
**Keywords:** *Evaporative Coolers, Natural Cooling, Air-Conditioning, Energy Saving*

### *Nomenclature*

$G$	flow rate ( $\text{kg m}^{-2}$ )	$p$	pressure (Pa)
$H$	thickness of the liquid layer (m)	$q$	specific heat flow ( $\text{W m}^{-2}$ )
$h$	specific enthalpy ( $\text{kJ kg}^{-1}$ )	$x$	humidity content ( $\text{g kg}^{-1}$ )
$k$	heat transfer coefficient ( $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}$ )	$t$	temperature ( $^\circ\text{C}$ )
$l$	flow rate ratio	$\varphi$	relative humidity (%)

**Introduction.** The interest to the possibilities of the evaporative cooling has been increased recently. It is caused by their small energy consumption and by their environmental loyalty (Chen et al., 2015; Doroshenko and Glauberman, 2012). Both direct evaporative coolers (DEC - air coolers and water coolers, cooling towers (CTW)) and indirect evaporative coolers (IEC) find a wide practical application. The capabilities of such coolers according to the achievable level of cooling are limited by wet bulb temperature of the outside air  $t_{wb}$ . This temperature is a natural limitation of cooling. The efficiency of such systems depends essentially on local climatic conditions. The evaporative coolers with decreased level of cooling have been intensively studied recently (Maisotsenko and Gillan, 2003; Pandelidis et al., 2015; USA Patent 2009/0007583; USA Patent 2004/0061245; USA Patent 6,494,107). The purposes of the present study are the extension of the practical area of application of evaporative water and air coolers; design of the corresponding new solutions, and particulariza-



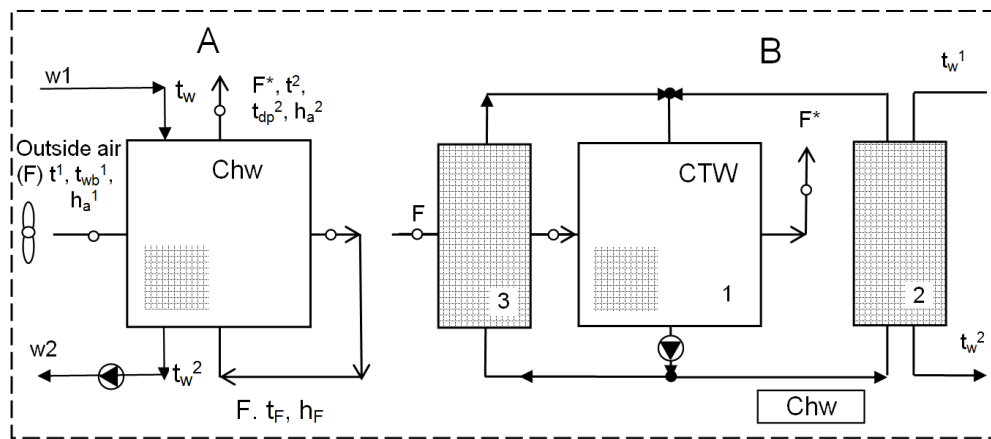


**Fig. 1.** Transition from combined scheme of IEC-Rg (A) to separated schemes of air cooler Chg (B and C):  
 1 – evaporative air cooler; 2 – water-air heat exchanger

tion of the conditions for realization of the low-temperature cooling, primarily, the determination of optimal ratios of contacting flows.

In IEC of air (Fig. 1), which have become the most widely used recently, the air flow (F) entering for cooling, is divided into two parts. The auxiliary air flow (A) enters the "wet" part of the cooler, where it contacts with water film, flowing down on the surface of the channel (water recirculates through the packing of the device). The evaporative cooling of water is realized here. The chilled water provides a contactless cooling of the main air flow (M) through the wall, which separates the channels. The main air flow is cooled at constant humidity content: this provides the advantages during construction of the air conditioning systems based on the IECa. Auxiliary air flow rejects the heat from the device, its temperature also decreases, and humidity content is increased. Temperature of water in the cycle is constant and it is a little higher than the wet bulb temperature of the outside air entering the IECa. This temperature depends on the ratio of the air flows in IECa, and it is considered as a limitation of cooling for both air flows.

Indirect evaporative coolers of gases can be of ordinary or regenerative types (Chen et al., 2015; Pandelidis et al., 2015; USA Patent 2009/0007583). In a regenerative cooler (Fig. 1A) the separation of the air flows takes place at the exit of the "dry" zone of the device (in the inner heat exchanger). This system is marked as IEC-Rg (air chiller Chg). Here the auxiliary air flow enters the evaporative part of the cooler; it is already chilled at constant humidity content. Its cooling potential is substantially increased and the limitation of cooling is decreased theoretically to the dew point temperature of the ambient air  $t_{dp}^1$ . The concern to the capabilities of the solutions of Chg diagram in literature is large (Chen et al., 2015; Pandelidis et al., 2015; USA Patent 2009/0007583), but the results of the studies do not take into account the concomitant circumstances, which are to be discussed in the present study. In a polytropic process of the evaporative cooling of water in a water chiller (CTW) the limitation of evaporative cooling is determined by the wet bulb temperature of air entering the device. Fig. 1B represents the system where cooled and humid air is delivered to the room (Chg\*); Fig. 1C represents the system where cooled air is delivered to the room (Chg), but its humidity content is not changed.

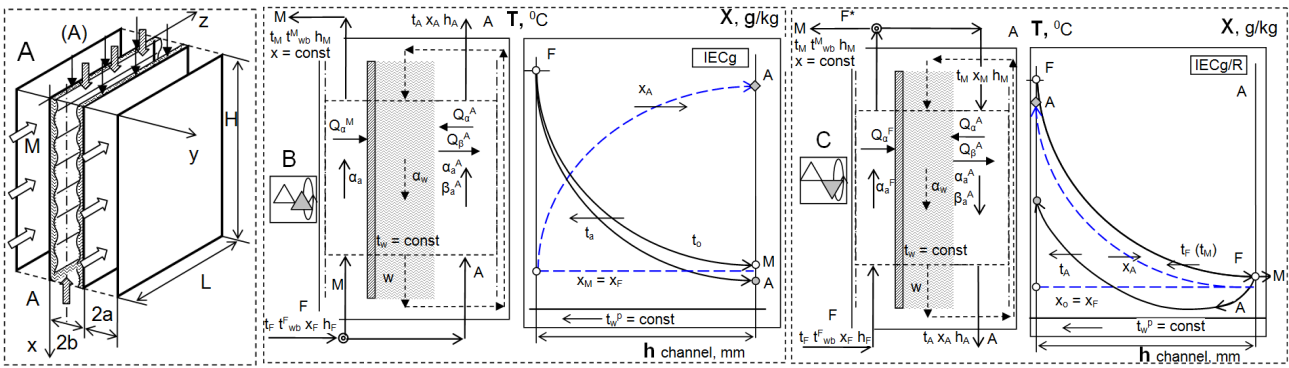


**Fig. 2.** Schematic diagrams of indirect evaporative coolers of water: combined (A) and separated (B) schemes: 1 - cooling tower, 2 - loading heat exchanger (the object which is cooled by a chiller), 3 - water-air heat exchanger

Fig. 2 presents the schematic diagrams of the indirect type water chillers (Chw) which are realized in combined (Fig. 2A) and separated modes (Fig. 2B). The water cooler IECw is similar to the air cooler IECg, but the main difference is that the main product flow in IECw is the chilled water. This design can be considered as a two-component cooling tower, in which the product water is chilled contactless. The process in "wet" channels is fully similar to IECg. In a chiller-water cooler Chw the limitation of cooling theoretically is also decreased to the dew point temperature of ambient air  $t_{dp}^1$ .

Based on the previously carried out studies (Chen et al., 2015; Chen et al., 2018; Doroshenko and Glauberman, 2012), it was determined, that the regularized symmetrical packing with vertical or inclined channels is the optimal choice for the design of the film evaporative heat and mass transfer devices (channels can be closed-loop or partially closed loop). The main problems for such design are: the packing layer should be unified, i.e. can be used for both counter flow and cross-current flow of air and water contact - this is particularly important for the indirect evaporative coolers; the packing should have a large specific surface with small resistance to air flow; the density of the layer is selected considering a stability of the system, as well as possible sedimentation on the working surfaces; the packing should have corrosion resistance to working fluids, it should be of a simple construction and manufacturable; the packing layer should assist the uniform input of liquid and its favorable distribution between neighboring channels (the problem of wettability of the multichannel packing surface) - the appropriate material for packing manufacturing should be selected. In recent decade, mainly the polymeric materials have been used for manufacturing the film type heat and mass transfer equipment: high density polyethylene, high-impact polystyrene, polyvinylchloride, polypropylene (Gómez et al., 2005; Martínez et al., 2011; Koltun et al., 2003).

Weak wettability of the polymeric materials can be compensated by manufacturing of the complex form of the surface by creation of microtoughness on the surface of the packing elements, and by application of various distributors of gases and liquids. One of the prospective materials for application for these purposes is a polycarbonate (PC). The honeycomb panels made from PC are characterized by high me-



**Fig. 3.** Modeling of the coupled heat and mass transfer in IEC of air:  
 A - design scheme; B - IECg; C - IECg/R

chanical characteristics, such as solidity, persistence to impact influence at continuous exposition on open air.

**II. Modeling of the process of the coupled heat and mass transfer in evaporative air cooler of indirect type.** The element of the packing with dimensions of  $0 \leq x \leq H, -a \leq y \leq b, 0 \leq z \leq L$  (Fig. 3A) is considered for description of the heat and mass transfer in IECg for the condition of material homogeneity of flows. The main flow of air is cooled through the separating wall on account of evaporative cooling of water flowing down in a form of film. The auxiliary air flow contacts directly with liquid (schemes of gases and liquids contacts in "wet" channels are considered as parallel flow as well as counter flow).

The equation of coupled heat and mass transfer in IECg and corresponding matching conditions in a form of equations of boundary layer:

- for liquids ( $0 \leq x \leq H, 0 \leq y \leq h$  ( $h$  – the thickness of the liquid layer),  $0 \leq z \leq l$ ), temperature  $t_w = t_w(x, y, z)$  is determined from equation:

$$W_w(y) \frac{\partial t_w}{\partial x} = a_w \frac{\partial^2 t_w}{\partial y^2}, \quad (1)$$

condition at entrance at  $x = 0$ , is:  $t_w(0, y, z) = t_w^0$ ;

– for auxiliary air flow «A» ( $0 \leq x \leq H, h \leq y \leq b, 0 \leq z \leq l$ ), temperature  $t_A = t_A(x, y, z)$  and partial pressure of vapor  $p_v = p_v(x, y, z)$  is determined by the equations:

$$W_A(y) \frac{\partial t_A}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \left[ (a_a + a_a^T) \frac{\partial t_A}{\partial y} \right], \quad (2)$$

$$W_A(y) \frac{\partial p_n}{\partial x} = R_n T_A \frac{\partial}{\partial y} \left[ (D_a + D_a^T) \frac{\partial p_n}{\partial y} \right], \quad (3)$$

at  $x = 0$ :  $t_A = t_B^0, p_v = p_n^0$ ; at  $y = b$ :  $\frac{\partial t_A}{\partial y} = 0, \frac{\partial p_n}{\partial y} = 0$ .

– for main air flow "M" ( $0 \leq x \leq H, -a \leq y \leq 0, 0 \leq z \leq L$ ) temperature  $t_M = t_M(x, y, z)$  is determined from equation:

$$W_M(y) \frac{\partial t_M}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \left[ (a_a + a_a^T) \frac{\partial t_M}{\partial y} \right], \quad (4)$$

$$\text{at } z = 0: t_M = t_M^0; \text{ at } y = -a: \frac{\partial t_M}{\partial y} = 0 \quad (5)$$

– the matching conditions: on the wall at  $y = 0$ ,  $q_0 = k_a(t_A - t_w)$ , where  $q_0$  – heat flow,  $k$  – heat transfer coefficient through the wall with thickness of  $\delta_w$  and thermal conductivity  $\lambda_w$ :

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_M} + \frac{\delta_w}{\lambda_w} + \frac{1}{\alpha_A}};$$

At  $y = h$   $p_M = p''$ ,  $q = q_\alpha + q_\beta$  (on the interface). The following set of equations can be obtained by averaging the above equations:

$$\begin{cases} \frac{\partial t_w}{\partial x} = a_1(t_A - t_w) + b_1(p - p'') + c_1(t_M - t_w) \\ \frac{\partial t_A}{\partial x} = a_2(t_w - t_A), \quad \frac{\partial p}{\partial x} = b_2(p'' - p) \\ \frac{\partial t_M}{\partial z} = c_2(t_w - t_M) \end{cases} \quad (6)$$

The boundary conditions: at  $x = 0$   $t_w = t_w^0$ ,  $t_A = t_A^0$ ,  $p = p_0$ ; at  $z = 0$   $t_M = t_M^0$ . Coefficients  $a_1, b_1, c_1, a_2, b_2, c_2$  can be determined from the relations:

$$a_1 = \frac{\alpha}{c_w g_w}, \quad b_1 = \frac{r_D \beta_p}{c_w g_w}, \quad c_1 = \frac{k}{c_w g_w}, \quad a_2 = \frac{\alpha}{c_a g_A}, \quad b_2 = 1.61 \frac{p_b \beta_p}{g_A}, \quad c_2 = \frac{k}{c_a g_M}.$$

Linear theory of the evaporative coolers is considered; coefficients  $a_1, b_1, c_1, a_2, b_2, c_2$  are constants; for the partial pressure of the saturated vapor  $p''$  the nonlinear relation was used:

$$p''(t) = 690.5 \exp(00608 t). \quad (7)$$

Equation (6) can be presented as following:

$$\begin{cases} \frac{\partial t_w}{\partial x} + c_0 t_w = a_1 \theta_A + b_1(p - p'') + c_1 t_M, \quad c_0 = a_1 + c_1 \\ \frac{\partial t_A}{\partial x} + a_2 t_A = a_2 t_w, \quad \frac{\partial p}{\partial x} + b_2 p = b_2 p'', \quad \frac{\partial t_M}{\partial z} + c_2 t_M = c_2 t_w \end{cases} \quad (8)$$

Here we consider the numerical solution of the problem; the explicit difference scheme (method of Euler) was used as an algorithm:

$$\begin{aligned} t_{wj}^{i+1} &= (1 - c_0 \Delta x) t_{wj}^i + [a_1 t_{Aj}^i + b_1(p_j^i - p_j^{''i}) + c_1 t_{Mj}^i] \Delta x \\ t_{Aj}^{i+1} &= (1 - a_2 \Delta x) t_{Aj}^i + a_2 t_{wj}^i \Delta x, \\ p_j^{i+1} &= (1 - b_2 \Delta x) p_j^i + b_2 \Delta x p_j^{''i} \\ t_{Mj+1}^i &= (1 - c_2 \Delta z) t_{Mj}^i + c_2 \Delta z t_{wj}^i \end{aligned} \quad (9)$$

where  $i, j$  determine the corresponding anchor point on axes  $x$  and  $z$ , and  $\Delta x$  and  $\Delta z$  – are the steps of difference grid. According to the boundary conditions for the boundary anchor points the following relations can be obtained:

$$t_{wj}^0 = t_w^0, t_{Aj}^0 = t_A^0, p_j^0 = p_0, j = 1, 2, n, t_{M0}^i = t_M^0, i = 1, 2, m \quad (10)$$

The representative profile changes of the main parameters of main "M" (temperature of the chilled flow at constant humidity content) and auxiliary "A" (temperature and humidity content) air flows in IECg and IEC-Rg by length and by height of the considered module are presented in Fig. 3.

**III. Experimental study of the processes of evaporative cooling in low-temperature evaporative coolers.** The test rig provides the possibility of study the working processes: in direct evaporative water chiller (CTW) and low temperature cooler-chiller Chw, as well as air cooler IECg. The air is taken from the environment by fan, then it undergoes thermal and humidity handling, and is transferred to the working chamber, where the evaporative cooler is located. Dimensions of the chamber were: 460×400×180mm, full air flow capacity was 3500 m<sup>3</sup> hour<sup>-1</sup>. The flowmeter was placed on the air line; flow rate regulators were located on the bypass line. The pump with adjustable capacity provides the circulation of water. The water flow rate was determined by set of flowmeters. The packing of the heat and mass transfer device was made as a film type counter flow apparatus; the main element of the packing was two-layer multichannel PC plate with channels of complex configuration. A thin film of liquid is flowing down through the channels of the packing elements interacting with air flow. The shape of the channels is formed by multiple decussation of thin-walled polymeric plates placed under various angles; this provides accumulation of liquid and its retention in packing (fluid retention). A high reliability and stiffness of the whole construction of the packing is realized as well. Such configuration of the channel improves uniform distribution of liquid along the whole surface of the packing, and it provides approximation of the wetted surface to the construction surface of the device packing. Water collector consists of five pockets. This provides the differential measurement of the liquid flow rate along the whole cross section of packing module. The test rig provides the possibility to study the designed evaporative coolers with packing made from polymeric materials with multichannel regular structure. Preliminary calculations (Doroshenko and Glauberman, 2012; Foster and Dijkstra, 1996; McNab and McGregor, 2003; Stoitchkov and Dimirov, 1998; Zhao et al., 2008; Gómez et al., 2005) showed that the polymeric materials can be used in the construction of evaporative coolers without substantial decrease in efficiency of the device, because the thermal resistance of the walls of the channel is comparable to the thermal resistance of the liquid film located on the outer surfaces. This is confirmed by the data of the Australian study (McNab and McGregor, 2003). During the experiments, the value of the equivalent diameter of working channels was 22mm; the working velocities of the air motion in the channels of the packing were changed in the range of  $w_a = 1.0 - 4.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ; water concentration (water spray rate) of packing was 5 - 18 m<sup>3</sup>·(m<sup>2</sup>·h)<sup>-1</sup>; humidity content was changed in the range from 8 to 18 g·kg<sup>-1</sup>. Measurement error of the main values, caused by the accuracy of measurements,

was calculated during data processing for each experiment; for the heat balance the error was 12%; experimental material was characterized by the reliable reproducibility. The program of the research covered to study hydro-aerodynamics and heat and mass transfer for various regimen of the evaporative cooling of air and water. A water-air heat exchanger was included to the test rig to study the chiller-water coolers Chw; part of the chilled water from the evaporative water cooler was delivered to a water-air heat exchanger for preliminary cooling of air flow.

**IV. Analysis of obtained results.** In this section the analysis of operation of evaporative air cooler IECg is performed for various ratios of main and auxiliary air flows of  $l^* = G_M/G_A$ : 1 – 1.5; 2 – 1.0; 3 – 0.5; the influence of the temperature and humidity content of air at the entrance of IECg was studied as well. For IECg, the wet bulb temperature  $t_{wb}^1$  of total air flow can be considered as the natural limitation for evaporative cooling of main and auxiliary air flow, increased by a certain value depending on the ratio of the air flows  $l^* = G_M / G_A$ ;  $t^0 = t_{wb}^1 + \Delta t^*$ . This is connected with the process of heat transfer from the main flow to the auxiliary flow through the dividing wall and flowing down liquid film on surface of the "wet" channel, as well as with corresponding increase in temperature of the liquid recirculating through the "wet" part of the device ( $t_w^{rec}$ ); this temperature remains constant.

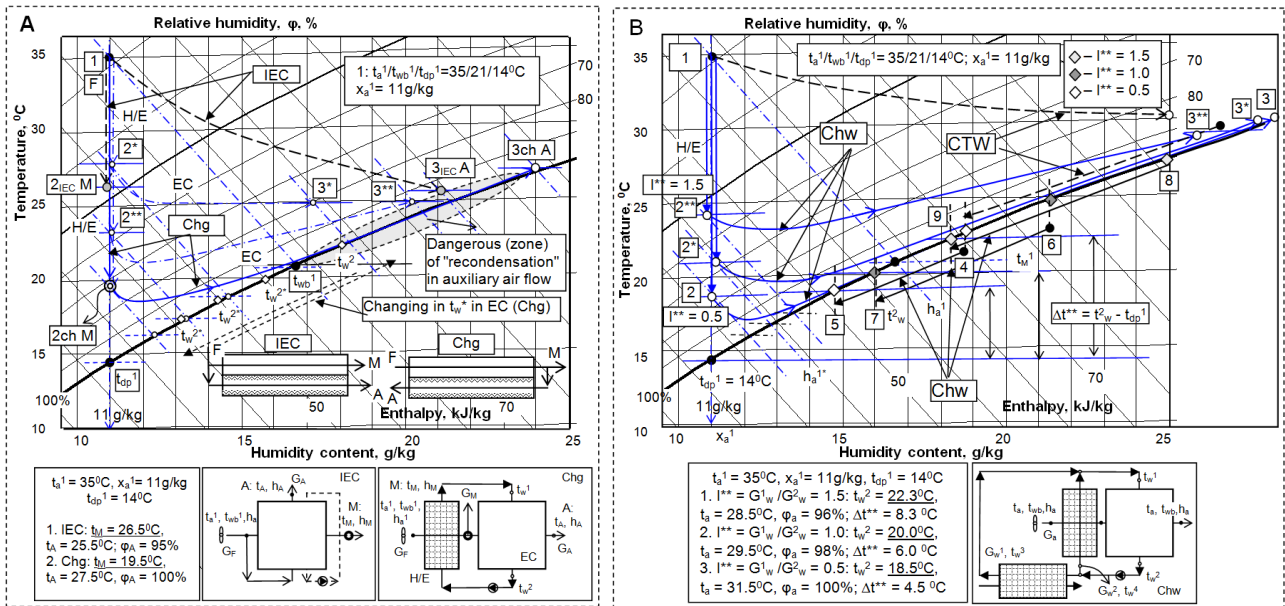
Thermal efficiency of IECg according to main and auxiliary air flows can be determined from:

$$E_M = (t_M^1 - t_M^2)/(t_M^1 - t^0); E_A = (t_A^1 - t_A^2)/(t_A^1 - t^0), \quad (11)$$

$$E_M = f(l^* = G_M/ G_A, t_p, t^0); E_A = f(l^* = G_M/ G_A, t_p, t^0). \quad (12)$$

The following values of the thermal efficiency of the process for the real values of the cooling limitation  $t^0$  were obtained:  $l^* = G_M / G_A = 1.5$ ,  $E_M = 0.45$ ;  $l^* = G_M / G_A = 1.0$ ,  $E_M = 0.65$ ;  $l^* = G_M / G_A = 0.5$ ,  $E_M = 0.89$ . The increasing in the portion of the auxiliary flow consistently increases the cooling level of the main flow; at the same time the specific energy consumption for the unit of "product" is increased. A comparison between operation of IEC of air and IEC-Rg was made. The analysis was carried out for the following condition:  $l^* = G_M / G_A = 1.0$  or both schemes of IEC. The decreasing in temperature of the main air flow from  $t_M = 26.5^0C$  for IEC ( $t_A = 25.5^0C$ ;  $\varphi_A = 95\%$ ) to  $t_M = 21.0^0C$  for IEC-R (parameters of auxiliary air flow  $t_A = 27.0^0C$ ,  $\varphi_A = 100\%$ ). Attention should be paid to the parameters of the auxiliary air flow at the exit of the IEC-Rg. Unlike the processes in IECg, the changing in the condition of auxiliary air flow in IEC-Rg takes place along the line of  $\varphi_A = 100\%$ ; this can result in decreasing of the efficiency of cooling. This circumstance is very important for the development of the evaporative cooling technique, but usually it is not considered in publications of recent years (Maisotsenko and Gillan, 2003; Pandelidis et al., 2015; USA Patent 2009/0007583; USA Patent 2004/0061245; USA Patent 6,494,107); this can result in distortion of the obtained results. The correct selection of the correlation of  $l^* = G_M / G_A$  influences the nature of the process in IEC-Ra. The ratio of auxiliary air flow and flow of recirculating water also plays an important role. The comparative analysis of the operation of IEC and Chg (scheme is according to Fig. 1B) is presented in Fig. 4A. The analysis was carried out for the condition of  $l^* =$





**Fig. 4.** A – operation of indirect evaporative air cooler (IECg (dotted line) and low temperature air cooler Chg (dash-dotted line)  
 B – operation of water chiller Chw depending on water flow rate ratios in main cooling loops

$G_M / G_A = 1.0$  for both solutions. The conditional step analysis for Chg is presented: 1-2-3..., dash-and-dot line (1-3\*, 1-3\*\*, 1-3ch A, processes in evaporative cooler for auxiliary air flow); corresponding processes in heat exchanger (processes of cooling of main air flow "M" at constant humidity content) are presented by lines 1-2\*, 1-2\*\*, 1-2ch M. The changing in water temperature in the recirculating loop ( $t_w^2$ ) are shown on the equilibrium curve; for each step they match the corresponding value of wet bulb temperature of auxiliary air flow entering the evaporative cooler which was previously cooled in a heat exchanger. The resulting process of main air flow cooling is shown by solid line 1-2ch M.

The following data was obtained (for initial conditions:  $t_a^1 = 35^\circ\text{C}$ ,  $x_a^1 = 11\text{g/kg}$ ,  $t_{dp}^1 = 14^\circ\text{C}$ ):

$$\text{IEC: } t_M = 26.5^\circ\text{C}, t_A = 25.5^\circ\text{C}; \varphi_A = 95\%;$$

$$\text{Chg: } t_M = 19.5^\circ\text{C}, t_A = 27.5^\circ\text{C}, \varphi_A = 100\%.$$

Comparative capabilities of evaporative water chillers, CTWs, and Chw were studied (fig. 4B). The background for comparative analysis was the experimental data. Packing multichannel polymeric structures were used as heat and mass transfer apparatus: CTWs and chillers. The flow ratios in the main cooling loops in water-water and water-air heat exchangers was  $l^{**} = G_w^1 / G_w^2$  at  $l = G_a / G_{w\Sigma} = 1.0$  for all analyzed variants of operation of Chw (where  $G_{w\Sigma} = G_w^1 + G_w^2$ ). Processes in a cooling tower: 1-3 - for air, 5-6 - for cooling water. Processes in a Chw: 1-2-4 - for air, 7-8 - for cooling water. It can be seen that the degree of approximation to the cooling limitation (dew point temperature  $t_{dp}^1$ ) is 9.5 и 6.0°C for compared cases, respectively. The analysis was carried out for Chw for different ratios of water in main cooling loops at  $l^{**} = G_w^1 / G_w^2$ . For initial conditions of  $t_a^1 = 35^\circ\text{C}$ ,  $x_a^1 = 11\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $t_{dp}^1 = 14^\circ\text{C}$ , the following data was obtained:

$$1. l^{**} = G_w^1 / G_w^2 = 1.5: t_w^2 = 22.3^\circ\text{C}; \Delta t^{**} = 8.3^\circ\text{C};$$

2.  $l^{**} = G_w^1 / G_w^2 = 1.0$ :  $t_w^2 = 20.0^\circ\text{C}$ ,  $\Delta t^{**} = 6.0^\circ\text{C}$ ;
3.  $l^{**} = G_w^1 / G_w^2 = 0.5$ :  $t_w^2 = 18.5^\circ\text{C}$ ,  $\Delta t^{**} = 4.5^\circ\text{C}$ .

It can be seen clearly that the increase in cold water portion entering the heat exchanger of preliminary cooling of air ( $G_w^1$ ) leads to decreasing in chilled water temperature  $t_w^2$ : the value of  $\Delta t^{**} = (t_w^2 - t_{dp}^1)$  is  $4.5^\circ\text{C}$  for  $l^{**} = 0.5$ .

Two important issues should be noted here: the limit of cooling is related to the ratio of flow rates in evaporative cooler (CTW), and for the highest values of  $l = G_a / G_w$  it almost equals the natural limit (in this case this is the value of  $t_{wb}^1$ ); for Chw with maximal value of  $l^{**} = G_w^1 / G_w^2$  (0.5) the line representing the changing conditions of the air flow in evaporative cooler almost coincides with the line of  $\phi = 100\%$ .

**Conclusions.** Compared to indirect evaporative cooling in IECg, the cooling of air flow in a chiller air cooler Chg decreases the cooling limit of the main air flow lower than the wet bulb temperature of the ambient air; this increases the capabilities of the evaporative methods of cooling.

Compared to CTW, the cooling in water chiller Chw can provide a considerable decrease in temperature of cooling; the limitation of cooling in this case will be the dew point temperature of the ambient air; this expands substantially the boundaries of the practical application of such coolers; the further approximation to the limitation of cooling in Chw provides the variation of the ratio of the liquid flows in main cooling loops  $l^{**} = G_w^1 / G_w^2$ , and it can be decreased at the increase in  $l = G_a / G_w^2$ .

A transition to the "deep cooling" of water in Chw compared to CTW, will result in the increase in specific energy consumption; from this point of view, the study of optimal operation conditions of such water cooler is the most interesting, particularly, the study of the influence of contacting flow rate ratios of air and water  $l = G_a / G_w$  on the efficiency of the process, as well as the influence of the value of  $l^{**} = G_w^1 / G_w^2$ , flow rates of water in the main cooling loops of the chiller Chw.

**Acknowledgements.** The paper was financially supported in part by the Natural Science Foundation of China (Projects No. 51776187), Zhejiang Province Natural Science Foundation of China (Project No. LY16E060004), and by Ningbo Science and Technology Bureau from the International Cooperation Project No. 2017D10006.

### References:

1. *Chen G. M., Shestopalov K., Doroshenko A., Koltun P.* Polymeric materials for solar energy utilization: a comparative experimental study and environmental aspects // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. – 2015. – Vol. 54. – P. 796-805.
2. *Chen G. M., Doroshenko A., Shestopalov K.* Solar absorption systems with heat and mass transfer apparatus with fluidized bed packing // *Analysis and perspectives. Proceedings of the 6th International Conference on Cryogenics and Refrigeration, Shanghai, China*. – 2018. – P. 413.
3. *Doroshenko A. V., Glauberma M. A.* Alternative energy. Refrigerating and Heating Systems, Odessa I.I. Mechnicow National University Press, 2012. – 430p.
4. *Foster R. E., Dijkstra E.* Evaporative air-conditioning fundamentals: environmental and economic benefits worldwide. // *Proceedings of the IIR Conference on Applications for Natural Refrigerants, Aarhus, Denmark, IIF/IIR, 1996*. – P. 101-109.



5. *Gomes E. V., Martinez F. J., Diez F. V., Leyva M. J., Martin R. H.* Description and experimental results of a semi-indirect ceramic evaporative cooler // *Int. J. Refrigeration*. – 2005. – Vol. 28. – P. 654-662.
6. *Koltun P., Ramakrishnan S., Doroshenko A., Kontsov M.* Life Cycle Assessment of a Conventional and Alternantive Air-Conditioning Systems // *Proceedings of the 21<sup>h</sup> International Congress of Refrigeration IIR/IIF, Washington, D.C, 2003*. – P. 45-57.
7. *John L., McNab, Paul, McGregor* Dual indirect cycle air-conditioner uses heat concentrated desiccant and energy recovery in a polymer plate heat exchanger // *Proceedings of the 21 International Congress of Refrigeration, IIR/IIF, Washington*. – 2003.
8. *Maisotsenko, V., Lelland, Gillan, M.* The Maisotsenko Cycle for Air Desiccant Cooling. *Proceedings of the 21st Int. Congress of Refrigeration, Washington, D.C. 2003*.
9. *Martínez F. J., Gómez E. V., García C. M., Requena J. F., Gracia L. M., Navarro S. H, Guimaraes A. C., Gil J. M.* Life cycle assessment of a semi-indirect ceramic evaporative cooler vs a heat pump in two climate areas of Spain. // *Applied Energy*. – 2011. – Vol. 88. – P. 914-921.
10. *Pandelidis D., Anisimov S., William M. Worec* Performance study of the Maisotsenko Cycle heat exchangers in different air-conditioning applications // *Int. J. of Heat and Mass Transfer*. – 2015. – Vol. 81. – P. 207-221.
11. Patent USA: Indirect Evaporative Cooling Device (Pub. No.: US 2009/0007583 A1, Pub. Date: Jan. 8, 2009).
12. Patent USA: *Maisotsenko et al.* Indirect Evaporative Cooling Mechanism (Pub. No.: US 2004/0061245 A1, Pub. Date: Apr. 1, 2004).
13. Patent USA: *Maisotsenko et al.* Method and Apparatus of Indirect Evaporative Cooling. (Pub. No.: US 6,494,107 B2, Date: Dec. 24, 2002).
14. *Stoitchkov N. J., Dimirov G. J.* Effectiveness of crossflow plate heat exchanger for indirect evaporative cooling // *Int. J. Refrigeration*. – 1998. – Vol. 21(6). – P. 463-471.
15. *Zhao X., Liu S., Riffat S.B.* Comparative study of heat and mass exchanging materials for indirect evaporative cooling systems. // *Proceedings of the 43th Int. Conf. Building and Environment, 2008*. – P. 1902-1911.

**Дорошенко А. В., Глауберман М. А., Шестопалов К. О., Бодня А. С., Халак В. Ф.**  
**Испарительные охладители газов и жидкостей с пониженным  
уровнем охлаждения**

#### АННОТАЦИЯ

*Данное исследование посвящено разработке принципиальных решений систем охлаждения воздуха и кондиционирования воздуха, разработке оборудования для тепло-массопереноса таких систем, экспериментальному исследованию и анализу принципиальных возможностей таких систем на основе проведенных теоретических и экспериментальных исследований. Проведено теоретическое моделирование сопряженного процесса тепло-массопереноса в косвенных испарительных охладителях воды и воздуха. Показано, что температура точки росы воздушного потока, поступающего в испарительный охладитель, может служить ограничением охлаждения. Изучены трудности, связанные с получением ограничения охлаждения для низкотемпературного ох-*

лаждения, связанного с возможной конденсацией водяных паров в воздушных потоках, когда воздушный поток, контактирующий с водой, до выхода из устройства тепло-массопереноса полностью насыщается.

**Ключевые слова:** испарительные охладители, естественное охлаждение, кондиционирование, энергосбережение.

**Дорошенко О. В., Глауберман М. А., Шестопалов К. О., Бодня О. С., Халак В. Ф.**  
**Випарні охолоджувачі газів і рідин зі зниженим рівнем охолодження**

**АНОТАЦІЯ**

Интерес до можливостей випарного охолодження середовищ в останні роки неухильно зростає, що обумовлено їх малим енергоспоживанням і екологічною чистотою. Широке практичне застосування знаходять випарні охолоджувачі прямого типу (повітроохолоджувачі і водоохолоджувачі-градирні), і непрямого типів (повітро- і водоохолоджувачі). Можливості таких охолоджувачів по досягання температурного рівню охолодження обмежені температурою зовнішнього повітря по мокрому термометру є природним межею охолодження, їх ефективність істотно залежить від місцевих кліматичних умов. Значний інтерес в останні роки викликають випарні охолоджувачі зі зниженим межею випарного охолодження середовищ. Зниження температурного рівня охолодження забезпечує і загальне зменшення кількості води, використовуваної в випарних охолоджувачах, що для сучасних енергетичних систем означає реальне зменшення кількості води, необхідну для компенсації втрат на випаровування.

Розроблені принципові рішення випарних водо- і повітряохолоджувачів непрямого типу (повітряних і водяних чілерів) з межею охолодження, пониженою по відношенню до температури мокрого термометра повітряного потоку, що поступає в охолоджувач. Для низькотемпературних випарних охолоджувачів нового покоління цією межею є температура точки роси повітряного потоку, що поступає. Насадкова частина тепло-масообмінних апаратів плівкового типу виконана на основі багатоканальних композицій з полімерних матеріалів. Перехід на схемні рішення низькотемпературних випарних водо- і повітряохолоджувачів забезпечує, порівняно до традиційного оформлення охолоджувача непрямого типу, істотне зниження температури охолоджуваного потоку, але вимагає розгляду небезпеки виникнення «реконденсації» в допоміжному повітряному потоці, що безпосередньо контактує з водою, рециркулюючою крізь «мокру» частку апарату. Авторами запропонована математична модель процесів спільного тепло-масообміну у випарних охолоджувачах газів і рідин непрямого типу, що дозволяє врахувати небезпеку «реконденсації» в допоміжному повітряному потоці, що принципово важливе при переході до низькотемпературного випарного охолодження повітря або води. На підставі отриманих авторами експериментальних даних по ефективності процесів тепло-масообміну виконано порівняльний аналіз можливостей розроблених охолоджувачів-чілерів. Показана небезпека реконденсації в допоміжному повітряному потоці із зростанням глибини охолодження (зміна стану допоміжного повітряного потоку в низькотемпературному випарному охолоджувачі протікає уздовж лінії  $\varphi_e = 100\%$ , що може приводити до реконденсації і зниженню ефективності охолодження) і запропоновані шляхи вирішення цієї проблеми. Це визначається, зокрема, правильним вибором співвідношення контактуючих повітряних потоків  $l = G_o / G_d$  (основного і допоміжного) для випарного воздухоохладителя і  $l = G_g / G_p$  (газу і рідини) для випарного водоохолоджувача.

**Ключові слова:** випарні охолоджувачі, природне охолодження, кондиціонування повітря, енергосбереження.

## ФІЗИКА ГОРІННЯ

УДК 536.46

**Козин В. С.**

*Институт технической механики НАНУ и ГКАУ, г. Днепр, Украина*

*E-mail: vako@email.ua*

### **Особенности горения твёрдых ракетных топлив с микродисперсным и наноалюминием**

*Выявлена роль лучистого теплообмена при увеличении скорости горения топлива с микродисперсными размерами алюминия в сопоставлении с известными результатами испытаний. Произведен расчёт оценок и сравнение с известными результатами экспериментов. Установлено соответствие характеристик изменения скорости горения твёрдого ракетного топлива с нанодисперсным алюминием от изменения лучистого теплообмена при горении перхлората аммония от радиационной температуры.*

**Ключевые слова:** *лучистый теплообмен, скорость горения, ракетное топливо, наноалюминий.*

**Введение.** Одной из фундаментальных нерешённых на сегодня проблем ракетной техники является создание управляемого РДТТ. Успехи в увеличении скорости горения при использовании в порохах субмикронного и нано- алюминия вызвали желание регулировать этот параметр по формуле Аррениуса. Скорость горения ТРТ, как скорость реакции на поверхности по закону Аррениуса [1], будет записана

$$U = U_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{R \cdot T}\right), \quad (1)$$

где  $U_0$  – некоторый коэффициент с размерностью скорости горения, являющийся частотным фактором, характеризующим столкновение реагирующих молекул;  $E_0$ ,  $R$  – соответственно энергия активации для твердой фазы и универсальная газовая постоянная,  $R = 8.32$  Дж/град·моль;  $T$  – температура поверхности.

Считается [2], что измельчение алюминия до размеров наночастиц, влияет на параметр  $U_0$ . Но, слишком велика разница в размерах молекул и наночастиц. От 10 до 1000 раз. В данной работе рассматривается механизм влияния горения микрочастиц алюминия на  $E_0$ .

Современной тенденцией в создании твёрдых ракетных топлив является применение в их составе микродисперсного алюминия. При определённых условиях, это даёт возможность без существенного повышения давления усилить лучистый теплообмен в камере сгорания РДТТ и, соответственно, увеличить скорость горения топлива, повысить тягу и увеличить удельный импульс ракетного двигателя. Что и было показано в экспериментах Миланского политехнического университета [1]. В этих работах использовался типовой состав топ-

лива, в котором варьировалась дисперсность помола алюминия: 68% перхлората аммония (ПХА), 17% НТРВ, 15% *Al*. Дисперсность измельчения алюминия в этой работе изменялась от 0.15 мкм до 2.5 мкм, и от 30 до 50 мкм. При этом частицы алюминия размером 50 мкм имели чешуйчатую форму, все остальные – сферическую. В процессе экспериментов по определению скорости горения образцы топлива размером 4.5x4.5x30 мм сжигали в среде азота в бомбе с окнами (закрытыми бронестеклом). Образцы воспламеняли нагретой нихромовой проволокой. Давление в течение всего процесса горения поддерживалось постоянным с помощью системы подачи и контроля газа. Измерения скорости горения проводились в диапазоне давлений 1 – 70 атм. с использованием автоматизированной системы обработки изображений, зарегистрированных скоростной видеокамерой. Каждая экспериментальная точка получена осреднением по нескольким образцам (не менее трех) [1]. При этом, чувствительность скорости горения к вариации давления изменяется слабо. Вследствие высокой реакционной способности наноалюминия, благодаря высокой удельной поверхности порошка наноалюминия и его низкой температуре воспламенения горение металла, по видимому, имеет место в узкой и очень яркой зоне, примыкающей к поверхности горения топлива, что приводит к гораздо более сильному свечению по сравнению с топливом с микронным алюминием [1]. Аналогичная картина горения алюминия у поверхности ТРТ наблюдалась и в [3] при сжигании частиц с дисперсностью 6 мкм в присутствии частиц ПА размером 100 мкм.

Целью настоящей работы является выявление роли лучистого теплообмена при увеличении скорости горения топлива с микродисперсными размерами алюминия в сопоставлении с известными результатами испытаний.

**Обсуждение проблемы.** В упомянутых экспериментах Миланского университета для топлив с мономодальным алюминием было установлено, что увеличение удельной поверхности нанопорошка выше 10 м<sup>2</sup>/г вызывает заметное возрастание скорости горения [1]. Там же было установлено, что замена микронного алюминия с удельной поверхностью 0.1 м<sup>2</sup>/г мономодальным наноалюминием с удельной поверхностью 14 – 15 м<sup>2</sup>/г приводит к двукратному увеличению скорости горения, при этом увеличивается плотность топлива.

В связи с тем, что мощность источников электромагнитного излучения суммируется, увеличение суммарной площади частиц поверхности горящего алюминия может влиять на скорость горения через механизм лучистого теплообмена. Кроме того, одной из особенностей горения смесового ТРТ с добавками алюминия является слияние (агломерация) расплавленных частиц металла и его оксида в поверхностном слое горящего топлива в капли, размер которых на порядок превышает размеры исходных частиц металла [4]. Но, вопреки этому утверждению, приведенные в [4] примеры свидетельствуют об увеличении размеров частиц только в 7.5 раза.

Рассеяние и поглощение теплового излучения определяют частицы алюминия диаметром  $d$  от 2 до 10 мкм, а роль частиц с  $d < 1$  мкм сказывается только при длинах волн  $\lambda < 2$  мкм [5]. То есть в диапазоне инфракрасного излучения. Это и есть значение эффективной длины волны. Знание эффективной длины волны позволяет рассчитать спек-

травляющий тепловой поток излучения от субмикронного алюминия к поверхности топлива по формуле Вина

$$I_{\lambda} = \frac{2 \cdot C_1}{\lambda^5} \cdot \exp\left[-\frac{C_2}{\lambda \cdot T_{\lambda}}\right], \quad (2)$$

где  $I_{\lambda}$  – спектральная плотность потока мощности излучения;  $T_{\lambda}$  – радиационная температура частиц алюминия, К;  $\lambda$  – длина волны излучения, см;  $C_1$  – первая постоянная Планка =  $3.732 \cdot 10^{-12}$  Вт·см<sup>2</sup>;  $C_2$  – вторая постоянная Планка = 1.436 см·К.

Связь между реальной температурой  $T$  и радиационной или яркостной температурой  $T_{\lambda}$  определяется следующим соотношением, [6]:

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\lambda}} = \frac{\lambda}{1.4380} \cdot \ln \varepsilon(\lambda, T), \quad (3)$$

где  $\varepsilon(\lambda, T)$  – излучательная способность тела на длине волны  $\lambda$ , зависящей от размеров частиц алюминия, при температуре  $T$ .

Считая, что частица алюминия микронного размера находится в состоянии термодинамического равновесия, принимаем  $\varepsilon(\lambda, T) = \varepsilon = 0.19$ , как для окисленного алюминия при температуре 600 °С [7], т.е. излучательная способность равна коэффициенту черноты. Будем считать, что энергетическая светимость частиц металлического горючего будет равна энергетической освещенности топлива, возле которого горит алюминий. Значит, должно быть соответствие между величиной обратной спектральной плотности теплового излучения частиц алюминия и скоростью горения остального топлива, в первую очередь - перхлората аммония.

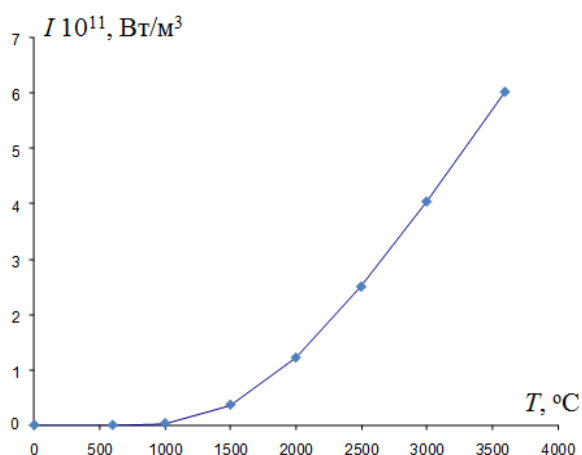
Принимая коэффициент в знаменателе правой части формулы (3) равным постоянной  $C_2$ , получим запись формулы Вина

$$I_{\lambda} = \frac{2 \cdot C_1}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda T} - (-1.66)\right). \quad (4)$$

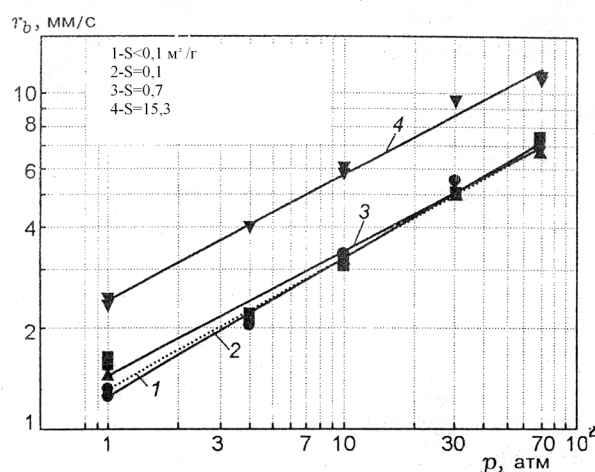
Поток излучения, приходящийся на единицу площади, при фиксированном объеме камеры сгорания, увеличивается с увеличением общего количества излучающих частиц алюминия. На рис. 1 показано изменение этой величины от температуры, посчитанное по формуле (4).

Известно [8], что в интервале температур 400 – 440°С энергия активации перхлората аммония равна 307.546 кДж/моль.

Из графика на рис.1 видно, что такая энергия активации достигается при радиационной температуре алюминия более 2000К. Известно [1], что воспламенение частицы алюминия происходит, когда достигается температура 2320К, при которой происходит плавление окисной пленки частицы. До момента воспламенения экзотермические реакции горения алюминия отсутствуют. Для наночастиц алюминия температура воспламенения меньше и достигает 900К. Мелкие частицы при низких давлениях горят в кинетическом режиме, зависящем от скорости химических реакций [4].



**Рис. 1** Зависимость  $I_\lambda$  алюминия от радиационной температуры по формуле Вина



**Рис. 2** Зависимость скорости горения от давления в КС от удельной поверхности алюминия [1]

График на рис.1 демонстрирует появление дополнительной, по отношению к теплопередаче и конвективному теплообмену, энергии активации окислителя под действием инфракрасного излучения, чем и объясняется увеличение скорости горения ТРТ. При этом, суммарная температура топлива увеличивается на величину радиационной температуры  $T_\lambda$ . Горящие частицы алюминия можно рассматривать как полуволновые вибраторы электромагнитного теплового излучения. Размеры полуволновых вибраторов получаются в результате агломерации. Анализ экспериментов Миланского политехнического университета показывает, что увеличение размеров частиц алюминия при горении от 0.15мкм; 0.2 мкм; 0.4 мкм; 0.8 мкм; 2.5 мкм до половины длины тепловых волн инфракрасного диапазона приводило к более сильному свечению.

Горение в топливе частиц с размерами 30 мкм и 50 мкм эффекта увеличения скорости не давало. Распределение частиц окиси алюминия по размерам является ключевым фактором при исследовании стабильности горения твёрдого топлива [4]. Для заданной частоты колебаний имеется размер частиц, оказывающий наиболее эффективное демпфирующее воздействие на развитие неустойчивости в КС [4]. Демпфирующее воздействие конденсированной фазы пропорционально количеству мелких частиц, образующихся в результате горения. Частицы-агломераты являются слишком крупными, чтобы оказывать влияние на колебания рабочего тела [4].

На рис. 2 показаны кривые зависимости скорости горения топлив с различной дисперсностью алюминия (она выражена через удельную площадь поверхности измельчённого вещества) от крупности частиц. Кривым 1 и 2 соответствуют размеры частиц алюминия 50 и 30 мкм, кривой 3 – размер 2.5 мкм, и кривой 4 соответствует размер 0.15 мкм.

Температура поверхности перхлората аммония, в соответствии с формулой (2) будет зависеть от радиационной температуры алюминия через показатель поглощательной/излучательной способности окислителя. Следовательно, соот-

ветствие на рис.1 энергии активации перхлората аммония спектральной плотности мощности теплового излучения при радиационной температуре горящего алюминия свидетельствует о том, что температура поверхности топлива увеличивается и скорость горения возрастает.

В подтверждение вышеизложенного, приведу пример экспериментов в РФ по зажиганию ТРТ установкой интегрального лучистого нагрева «Уран-1». В спектре инфракрасная составляющая мощностью 2.2 кВт с длиной волны  $\lambda = 0.8 - 1.0$  мкм составляла 40%, а инфракрасная составляющая мощностью 0.88 кВт с длиной волны  $\lambda \geq 1.0$  мкм составляла 16%. Эксперименты показали однозначное воспламенение гетерогенного твёрдого ракетного топлива [9].

То, что излучение с такой длиной волны способно проходить через среду продуктов сгорания в канале заряда РДТТ подтверждается следующими соображениями: 1) огибающие частицы алюминия электромагнитные волны теплового излучения инфракрасного диапазона имеют длину больше этих частиц; 2) частоты инфракрасного излучения до  $3 \cdot 10^{14}$  Гц соответствуют критической электронной концентрации плазмы  $10^{25} \text{ м}^{-3}$  [10], в то время как концентрация электронов в КС при работе РДТТ равна  $1.7 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$ . Следовательно, концентрация электронов при горении заряда твёрдого ракетного топлива (ТРТ) не является препятствием для прохождения инфракрасного излучения.

Экспериментальное подтверждение увеличения уровня инфракрасного излучения при сжигании ТРТ с микродисперсным и наноалюминием возможно, если напротив окон бомбы Кроуфорда расположить датчики теплового излучения соответствующего диапазона.

**Выводы.** Одна из причин увеличения скорости горения ТРТ с микродисперсным и наноалюминием может заключаться в агломерации частиц алюминия до размеров полуволновых вибраторов электромагнитного теплового излучения инфракрасного диапазона, вызывающего повышение температуры на величину радиационной составляющей. Этот подход в первом приближении удовлетворительно объясняет удвоение скорости горения. Другие факторы увеличения скорости горения могут быть менее значительными. Для подтверждения вышеизложенного требуется проведение экспериментов.

#### Литература:

1. Лука Л. Т. Де, Гальфетти Л., Северини Ф., Меда Л. и др. Горение смесевых твердых топлив с наноразмерным алюминием // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т. 41, № 6. – С. 80 – 93.
2. Osborn I. R., Renie I. P. Temperature and pressure sensitivity of aluminized propellants // AIAA Pap. – 1980. – № 1166. – P. 15.
3. Волков К.Н., Емельянов В.Н.. Газовые течения с массоподводом в каналах и трактах энерго-установок. – М.: Физматлит, 2011. – 464с.
4. Шишков А. А., Панин С. Д., Румянцев Б. В. Рабочие процессы в ракетных двигателях твердого топлива: справочник. – М.: Машиностроение, 1989. – 239 с.

5. Винницький А. М., Волков В. Т., Волковицький І. Г., Холодилов С. В. Конструкція і обробка РДТТ – М.: Машиностроение, 1980. – 230 с.
6. Сарнер С. Хімія ракетних топлив : пер. с англ. – М. : Мир, 1969. – 488 с.
7. Михеев М. А., Михеева І. М. Основи теплопередачі. – М.: Энергія, 1977. – 344 с.
8. Присняков В. Ф. Динамічні характеристики ракетних двигателів на твердому паливі: навчальний посібник. – Дніпропетровськ, 1979. – 114 с.
9. Коротких А. Г., Кузнецов В. Т., Архипов В. А., Евсеєнко І. А. Влияние спектрального состава излучения на характеристики зажигания гетерогенных конденсированных систем // Химическая физика и мезоскопия. – 2012. – Т. 14, № 2. ([www.researchgate.net/publication/266146962](http://www.researchgate.net/publication/266146962).)
10. Геккер І. Р. Взаємодія сильних електромагнітних хвиль з плазмою. – М.: Атомиздат, 1978. – 312 с.

**Козін В. С.**

**Про можливу причину двократного збільшення швидкості горіння суміші ракетного палива з наноалюмінієм**

**АНОТАЦІЯ**

*Метою цієї роботи є виявлення ролі променистого теплообміну при збільшенні швидкості горіння палива з мікродисперсними розмірами часток алюмінію у порівнянні з відомими результатами випробувань. Проведено розрахунок оцінок і порівняння з відомими результатами експериментів. Встановлено відповідність характеристик змін швидкості горіння твердого ракетного палива з нанодисперсним алюмінієм від зміни променистого теплообміну при горінні перхлорату амонію від радіаційної температури. Сучасною тенденцією при створенні твердих ракетних палив є використання мікродисперсного алюмінію в їх складі. У визначених умовах це робить можливим інтенсифікувати променистий теплообмін в камері згорання і підвищити швидкість горіння, покращити тягу і підвищити питомий імпульс. Завдяки тому, що потужність джерел електромагнітної енергії підсумовується, збільшення площі поверхні кількості часток палаючого алюмінію може впливати на швидкість горіння через механізм променистого теплообміну. Розсіювання і поглинання теплового випромінювання визначають частки алюмінію в діапазоні інфрачервоного випромінювання. Те, що випромінювання з такою довжиною хвилі здатне проходити через середовище продуктів згорання в каналі заряду РДТТ підтверджується. При цьому, палаючі частки алюмінію можливо розглядати як напівхвильові вібратори електромагнітного теплового випромінювання. Розміри напівхвильових вібраторів є результатом агломерації. Одна з причин збільшення швидкості горіння ТРП з мікродисперсним і наноалюмінієм може полягати в агломерації частинок алюмінію до розмірів напівхвильових вібраторів електромагнітного теплового випромінювання інфрачервоного діапазону, що викликає підвищення температури на величину радіаційної складової. Для підтвердження вищевикладеного потрібне проведення експериментів.*

**Ключові слова:** променистий теплообмін, швидкість горіння, ракетне паливо, наноалюміній.



**Kozin V. S.**

**About the possible reason for doubling the speed of combustion of mixture from rocket fuel and nano-aluminum**

SUMMARY

*The aim of the search is parts clearing up of radiants heat transfers in burning rates increasing of solid propellant with mikrosized aluminium grains in a comparison with known tests results. Calculations of estimates and comparison with named experimental results is made. An accordance between characteristics of solid propellants burnings rates with nanosized aluminium grains from radiants heat transfers changing by ammonium perchlorates burnings from radiation temperature there established. A modern tendency in solid propellants creation is the use of aluminium micrograins in its composition. In definite conditions it is possible to intensify a radiant heat transfer in combustion chamber of solid-propellant rocket engine and to increase a fuels burning rate, to improve a thrust and specific impulse increases. Due to the fact that power of electromagnetic sources is summing up, increasing summary grains of firing aluminium surface area can have influence on burning rate across a mechanism of radiant heat transfer. Dispersion and absorption of heat radiation is defined by aluminium grains in a range of infrared radiation. The fact that radiation with such a wavelength is able to pass through the environment of combustion products in the solid propellant charge channel is confirmed. In this case firing aluminium grains can be considered as half-waves antennas of electromagnetic heat radiation. Half-waves antennas dimensions are obtained as a result of confluences. One of the reasons for the increase in the burning rate of solid-propellant with microdispersed and nanoaluminum can be the agglomeration of aluminum particles to the size of half-wave electromagnetic radiation emitters of the infrared range, which causes an increase in temperature by the amount of the radiation component. Experiments are required to confirm the above.*

**Key words:** *radiant heat transfer, combustion rate, rocket fuel, nano-aluminum.*

УДК 661.961+541.16

**Оружейников А. И.<sup>1</sup>, Семенова О. Н.<sup>2</sup>, Швец А. И.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Омское отделение Российской Инженерной Академии

<sup>2</sup> Институт проблем переработки углеводородов СО РАН

<sup>3</sup> Национальный университет «Одесская морская академия»

E-mail: alexeyfbi1952@gmail.com

### **Альтернативное топливо для водного транспорта**

*Показана перспективность использования термостабилизированных систем на основе железа и трудновосстанавливаемых окислов алюминия и кремния в качестве катализатора разложения природного газа (метана) на водород и углерод. Оба продукта представляют большой интерес как с точки зрения использования в качестве источника энергии для топливных элементов (водород), так и с точки зрения уникальности получаемых углеродных материалов (углеродные нановолокна и нанотрубки).*

**Ключевые слова:** железо, оксиды алюминия и кремния, катализаторы, разложение природного газа

**Введение.** Невозобновляемые источники энергии – нефть, природный газ, уголь, к сожалению, истощаются. О полном их истощении говорить пока рано, так как расширяются геологические поисковые работы, открываются новые месторождения, например, шельфовые месторождения метана и его газовых гидратов. Однако, необходим поиск и разработка альтернативных, возобновляемых источников энергии. К таким источникам можно отнести [1]: энергию солнца; энергию ветра; энергию приливов и волн, малых рек; геотермальную энергию; топливо из биомассы.

Носителем энергии в альтернативной энергетике служат, в основном, электричество и водород. Так, водород может использоваться как в двигателях внутреннего сгорания в виде добавки к моторному топливу или чистом виде с целью получения механической энергии, так и в топливных элементах с получением электричества, используемого как носитель энергии для электродвигателей. Известно практическое применение водорода как топлива на автомобильном транспорте, самолетах, подводных лодках, морских судах [1].

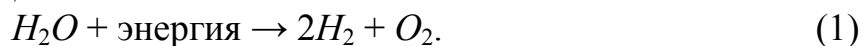
Водородные топливные элементы при этом рассматриваются как альтернатива двигателям внутреннего сгорания. В качестве преимуществ можно назвать несомненно более высокую экологичность, бесшумность, более высокий к.п.д. Необходимо решить две основных проблемы: разработать экономичный и экологически чистый метод получения водорода, а так же создать способы аккумуляции и хранения водорода в адсорбированном, химически связанном, сжиженном или сжатом состоянии с обеспечением возможности его легкого использования для подачи в топливный элемент.

**Общие сведения и анализ проблемы.** Безусловно, наилучшим альтернативным углеводородным видом топлива для моторных видов транспорта явля-

ется водород, как наиболее экологически чистый. Это самый распространенный элемент во Вселенной. Другое дело, каким наиболее экономичным способом получить его в Земных условиях с наименьшей нагрузкой на экосистему?

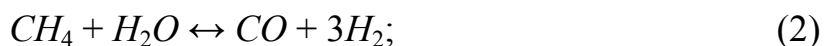
Имеется традиционные способы получения водорода, как то электролиз воды, паровая конверсия углеводородов, газификация угля, получение водорода из биомассы (биохимический процесс под действием бактерий) и др.

Электролиз воды осуществляется по схеме:



Процесс требует весьма значительных затрат электрической энергии. Паровая конверсия углеводородов (на примере метана):

реакция парового риформинга



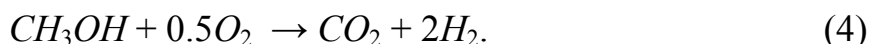
реакция конверсии оксида углерода



Процесс протекает при температурах 700 -900° С и давлениях до 10 ат. В крупном промышленном производстве могут быть использованы любые источники углеводородов, начиная с природного газа, состоящего в основном из метана, и кончая мазутом.

Каталитическая конверсия метанола, благодаря его доступности, а так же низкая температура реакции (200-300°С), низкая температура кипения сырья (64.7°С), отсутствие сильных химических связей в молекуле, делают метанол одним из перспективных источников водородсодержащих газов для топливных элементов [1, 2].

Из всех вариантов процесса предпочтительнее всего является окислительный риформинг:



Газовая смесь содержит до 67% водорода при использовании в качестве окислителя кислорода и до 41% при использовании воздуха.

Весьма большой интерес в последнее время вызывает процесс каталитического разложения (пиролиза) метана, протекающего по реакции:



Преимуществом данного метода является полное отсутствие в смеси газовых загрязнителей в виде  $CO$  и  $CO_2$ , за исключением недопревратившегося метана, который легко отделяется от  $H_2$  из-за резко отличающихся физико-химических характеристик.

Первоначально процесс и катализаторы разрабатывались с целью получения филаментарного (волокнистого) углерода и углеродных нанотрубок, однако, в связи с бурным развитием водородной энергетики приоритеты несколько изменились. Однако, следует отметить, что образующиеся в результате реакции (5) углеродные материалы являются весьма ценными продуктами. Они могут быть использованы в производстве сорбентов, носителей катализаторов, неподвижных хроматографических фаз, различных композиционных материалов, пигментов и т.д. Такие их свойства как механическая эластичность и заметная электропроводность, предполагают использование таких материалов в электронной промышленности [3].

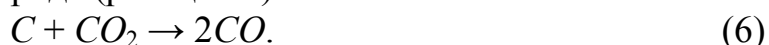
Наиболее активными в реакции разложения метана являются металлы 8 группы 4 периода периодической системы элементов: железо, никель и кобальт. Два последних более активны и ведут процесс разложения при температурах порядка 600°C, тогда как железо, как правило, активно при температурах более высоких – 800°C и выше. Это деление по активности довольно условно, так как в зависимости от состояния частиц железа, определяемого дисперсностью и промоторами, железосодержащие катализаторы могут быть активными в той же температурной области, что и кобальт с никелем. Если учесть, что железо гораздо дешевле, чем его соседи по группе, то в плане практическом, подбор активных железосодержащих катализаторов более перспективен. Еще одна причина выбора железа, как активного компонента связана с механизмом образования углерода на частицах катализатора.

Из литературных данных [4] известно, что содержащие железо катализаторы проявляют наибольшую активность в реакции разложения метана на углерод и водород при содержании  $SiO_2$  на уровне 14-16 масс.%. Авторы этот факт объясняют наличием частиц железа 40-50 нм именно при этом содержании структурного промотора.

Проведенные исследования синтетических катализаторов  $Fe/Al_2O_3$  [5] показали, что наибольшей активностью они обладают при содержании трудно восстанавливаемого окисла  $Al_2O_3$  на уровне 40-60 масс.%.

Катализаторы, содержащие в качестве структурных промоторов одновременно и  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ , не исследовались. Таким образом, вполне очевидно, что в данном направлении появляется возможность оптимизации состава смешанной каталитической системы  $Fe/Al_2O_3, SiO_2$ .

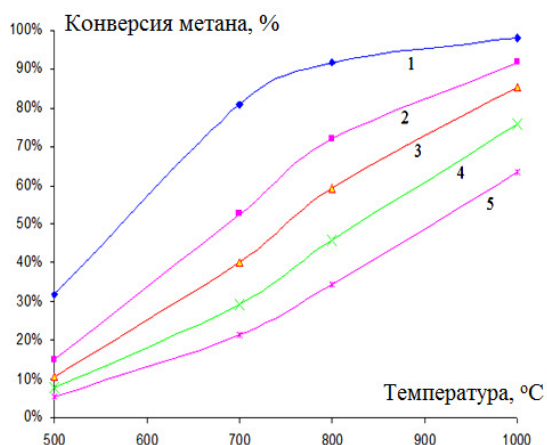
С другой стороны катализаторы помимо активности должны обладать устойчивостью, по крайней мере механической, в условиях циклического процесса (работа↔регенерация). По имеющимся данным [6]  $Ni(5 \text{ масс.}\%)/SiO_2$  сохраняет свою устойчивость при регенерации с использованием в качестве газифицирующего агента диоксида углерода (реакция 6):



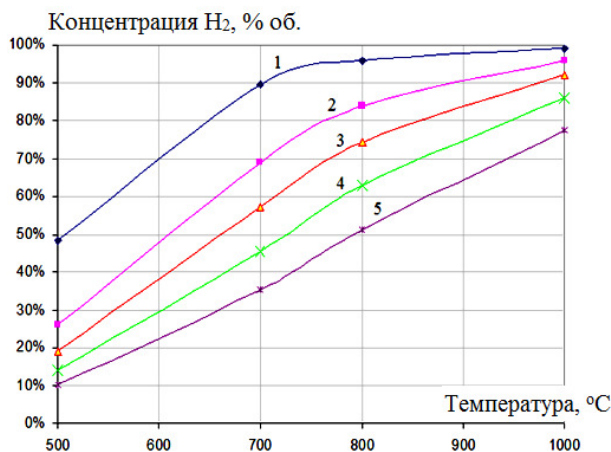
В течение 3 циклов активность изменяется незначительно, затем резко падает, катализатор разрушается. Данный факт может быть объяснен с позиций преимущественного протекания реакции образования углеродных наноструктур по интрузионному механизму, включающему в себя стадию растворения углерода в объеме металлической частицы. Это не вполне отвечает требованиям производства водорода с целью его использования в качестве реагента для топливных элементов.

Целью настоящей работы являлось экспериментальное обоснование возможности создания и использования железосодержащих катализаторов, прошедших жесткую термическую обработку, в процессе разложения метана (реакция (5)) с многократной их регенерацией (реакция (6)).

**Экспериментальная часть.** Целевая реакция (5) является обратимой эндотермической, протекающей с увеличением объема газовой смеси, что диктует особые подходы к выбору режимов ведения процесса.



**Рис. 1.** Зависимость конверсии метана от температуры



**Рис. 2.** Зависимость равновесной концентрации водорода от температуры

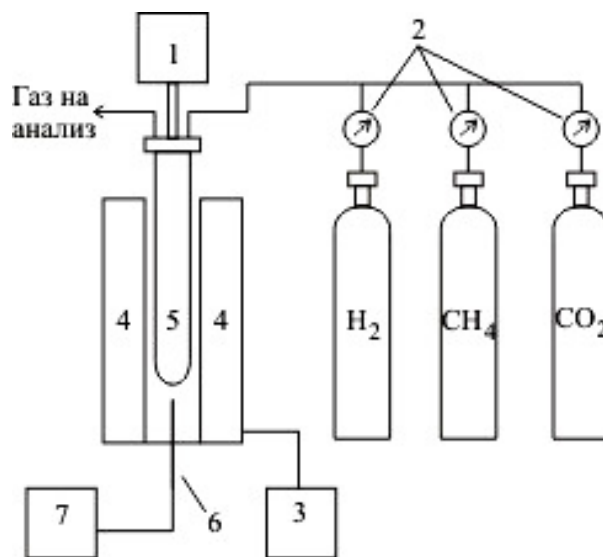
Давление в смеси: 1 – 1 атм, 2 – 5 атм, 3 – 10 атм, 4 – 20 атм, 5 – 40 атм

Проведен расчет термодинамического равновесия. В качестве термодинамических данных для углерода принимались данные для графита в твердой фазе. Другие возможные продукты реакции на этом этапе не рассматривались. На рис. 1, 2 приведены данные по общей равновесной конверсии метана и данные по равновесной концентрации водорода в продуктовой смеси ( $CH_4 + H_2$ ).

Основные исследования проводились на термостабилизированных катализаторах, выделенных из зол от сгорания энергетических углей при температурах более 1200 °С методом магнитной сепарации при оптимальной величине магнитной индукции (плотности магнитного потока) 0.215 Тл. Магнитный продукт, в зависимости от фракции в диапазоне от менее 0.05 до 0.1 мм содержит, масс. %: 39.0-71.0  $Fe_2O_3$ ; 19.0-3.0  $SiO_2$ ; 8.0-16.0  $Al_2O_3$ ; остальное – сумма окислов магния, титана, калия и натрия. Процесс разложения метана проводился на предварительно восстановленном в токе водорода при повышенной температуре катализаторе.

На рис. 3 представлена схема лабораторной установки с системой виброоживления слоя катализатора.

Следует отметить, что четкой корреляции между содержанием железа в катализаторе и приросте углерода (а, соответственно, и выходе водорода) не обнаружено. Из этого факта можно сделать вывод о весьма значительном влиянии структурных промоторов (окислы кремния и алюминия) образующих матрицу, на активность и устойчивость катализатора.



**Рис. 3.** Схема установки:

1 – электролизер, 2 – расходомеры, 3 – блок регулирования температуры, 4 – печь, 5 – реактор, 6 – термопара, 7 – цифровой блок



**Рис. 4.** Залежність виходу вуглерода від температури



**Рис. 5** Залежність виходу вуглерода від тиску

На рис. 4 представлена залежність виходу вуглерода від температури при тиску 1 атм, а на рис. 5 – залежність виходу наноструктурного вуглерода від тиску при температурі 650 °C.

Характер морфології образців каталітичного вуглерода вивчався з використанням растрового електронного мікроскопа BS-350 Tesla з паспортним розрешенням 50 Å. Аналіз отриманих даних показує, що образці каталітичного вуглерода, отримані при різних температурах розкладання природного газу (650 і 800 °C) відрізняються структурою і ступенем розвитку поверхні. З підвищенням температури зростає частка вуглерода аморфного типу.

На рис. 6 представлена динаміка виходу водороду в залежності від тиску. Примітно, що з ростом тиску вихід водороду, а відповідно і вуглерода, суттєво зростає. Поясненням цьому факту можуть служити кінетичні закономірності процесу каталітичного розкладання природного газу на каталізаторах даного типу вдали від рівноваги. Слід відзначити, що в літературних джерелах відомостей про дослідження процесів піролізу газообразних вуглеводородів при підвищених тисках не виявлено. Разом з тим, враховуючи, що транспортування і зберігання природного газу здійснюється при надвисокому тиску (свыше 40 атм), цей фактор може мати суттєве значення.

Результати рентгенофазового аналізу (РФА), проведеного на приладі ДРОН-3 з використанням  $Co, K\alpha$ -випромінювання, показали незмінність фазового складу каталізаторів, що пройшли багаторазову регенерацію (процес газифікації вуглерода за реакцією (6)) порівняно з початковими зразками. Метод РФА показав, що початкові зразки каталізатора в основному представлені магнетитом, гематитом і незначительними утвореннями муллита. Після відновлення каталізатора в струмі водороду виявлено наявність в каталізаторі  $\alpha-Fe$  і невелике вміст муллита. Після розкладання природного газу на водород і вуглерод РФА показує наявність карбідів заліза ( $Fe_3C$ ,  $Fe_2C$ ), аустиніта ( $FeC$ ), вуглерода. Присутній також невеликий пік  $\alpha-Fe$ .

Процес газифікації отриманого вуглерода в струмі вуглекислого газу повністю регенерує каталізатор. Результати аналізу так само показують на-

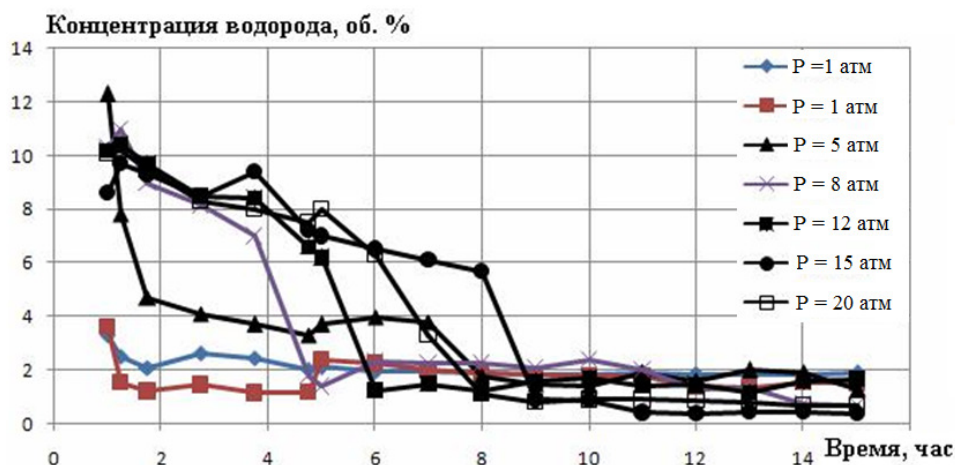


Рис. 6. Динамика выделения водорода при различных давлениях

личие магнетита, гематита и небольшого количества муллита, как и в исходном катализаторе.

Устойчивость термостабилизированных систем может быть объяснена отличием механизма реакции пиролиза метана от механизма ее протекания на синтетических никель- и железосодержащих катализаторах. Очевидно, что наращивание углерода в нашем случае идет не через (или не только) стадию растворения углерода в металлической частице (интрузионный механизм) с последующим ее отрывом от поверхности катализатора. Проведенные эксперименты свидетельствуют, что в данном случае прочно закрепленная в матрице частица активного компонента катализатора (в данном случае железа) принимает участие только в процессе зарождения углеродной наноструктуры и не участвует в ее дальнейшем развитии (Рис. 7).

Следует отметить, что для катализаторов на основе железа, в отличие от других металлических систем, не характерно наличие индукционного периода, что иллюстрирует рис.6. На стадии же стационарного роста углеродной наноструктуры, образующийся углерод выделяется в зоне образования графитоподобного углерода. Очевидно, в этом случае в зависимости от интенсивности взаимодействия металл – носитель рост наноуглеродных структур может про-

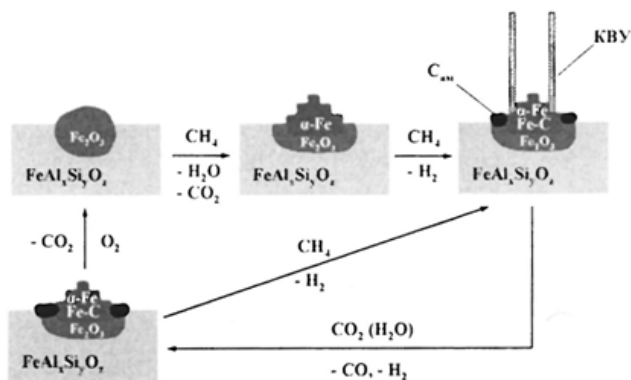


Рис. 7. Механизм процесса

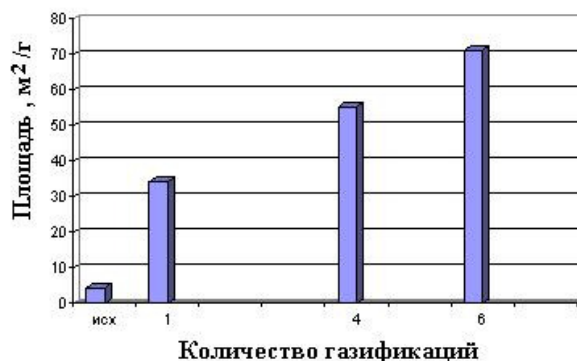


Рис. 8. Зависимость площади внутренней поверхности катализатора от проведенного количества газификаций



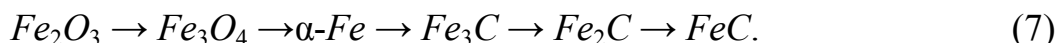


Рис. 9. Динамика выделения водорода при многоцикловых операциях

исходить как по интрузионному, так и по экструзионному вариантам [7] (Рис.7).

Ситуация с реализацией экструзионного механизма характерна для случаев сильного взаимодействия системы металл-носитель, когда частица металла не отрывается от носителя, а после реконструкции и фасетирования на одних гранях поверхности происходит каталитическая реакция, а на других вывод углерода и рост наноструктуры.

В исследуемом процессе получения водорода путем пиролиза природного газа на железосодержащих катализаторах активный компонент проходит следующие стадии превращения (в пределах применяемых температурных режимов) [8]:



Возможно также наличие соединения  $Fe_3C_2$  [9], хотя методом РФА оно не зарегистрировано.

Предположительно, активным компонентом катализатора является  $\alpha-Fe$  и дезактивация катализатора происходит тогда, когда основное количество железа переходит в твердый раствор  $FeC$ , а остаточное количество частиц металла заблокировано промежуточными продуктами и образовавшимся углеродом.

С другой стороны, железо в термостабилизированной при 1200-1500 °С системе  $Fe-Al-Si$  в присутствии трудновосстанавливаемых окислов и микродобавок окислов  $Mn, Mg, Ti, Ca, K, Na$  может образовывать весьма сложные соединения типа шпинелей и метасиликатов цепочечной структуры (пироксенов). Каталитическая активность последних в чистом виде неизвестна.

В процессе проведения экспериментов было показано, что при эксплуатации происходит «разработка» катализатора. Однако, наблюдается не повышение его активности, а увеличение углеродоемкости и времени стабильной рабо-



ты. Эти факты напрямую связаны с увеличением удельной поверхности катализатора в условиях циклической эксплуатации (рис. 8).

С целью выяснения ресурсных технологических характеристик катализатора был проведен эксперимент *in situ*. Катализатор испытывался в течении 20 циклов в режиме: восстановление – пиролиз природного газа – регенерация (газификация углерода) – восстановление катализатора – пиролиз природного газа и т.д. Результаты приведены на рис. 9.

**Выводы.** На основе анализа литературной и патентной информации сделан вывод о перспективности железосодержащих катализаторов разложения метана на водород и углерод, представляющих собой твердые растворы (шпинели).

Был найден термостабилизированный комплекс железа с трудновосстанавливаемыми окислами кремния и алюминия. Разработан способ выделения такого продукта из зол от сгорания энергетических углей путем магнитной сепарации.

Показано, что катализатор достаточно активен, дешев и устойчив в условиях многоцикловых операций получения водорода с целью его дальнейшего использования в топливных элементах.

#### Литература:

1. *Fontell E.* Wärtsilä Fuel Cell Development Program. // 8th Annual green ship technology conference, 21–22 March, 2011, Oslo, Norway.
2. *Березина Л. А.* Канд. Дисс. Каталитическое превращение метана с целью получения водорода для топливных элементов. – Москва, 2006. – 125 с.
3. Патент РФ №98121568/12 от 30.11.98.
4. *Ermaikova M. A. et.al.* // J.Catal. – 2001. – Vol. 20. – P. 183-197.
5. *Avdeeva L. B. et.al.* // Appl. Catal. A:General. – 2002. – Vol. 228. – P. 53-63.
6. *Takenaka S., Otsuka K.* // Chem. Lett. – 2001, 218-219.
7. *Фенелонов В. Б.* Пористый углерод. – Новосибирск, 1995. – 450 с.
8. *Фронин К. Д.* Химические вещества из угля. – М.: Химия. 1980. – С.284 - 390.
9. *Григорович В. К. и др.* Диаграммы состояния металлических систем. М.: Наука. 1968, С. 299-309.

**Оружейников О. І., Семенова О. Н., Швець О. І.**  
**Альтернативне паливо для водного транспорту**

#### АНОТАЦІЯ

Метою цієї роботи було експериментальне обґрунтування можливості створення і використання залізовмісних каталізаторів, які пройшли жорстку термічну обробку, в процесі розкладання метану ( $CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$ ) з багаторазовою їх регенерацією (використання в якості газифікуючого агента діоксиду вуглецю за рахунок реакції  $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ ). Основні дослідження проводилися на термостабілізованих каталізаторах

(мас. %: 39.0-71.0 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 19.0-3.0 SiO<sub>2</sub>; 8.0-16.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, решта - сума окисів магнію, титану, калію і натрію), виділених з зол при згорянні енергетичного вугілля при температурах понад 1200 °C методом магнітної сепарації при оптимальній величині магнітної індукції 0.215 Тл. Процес розкладання метану проводився на попередньо відновленому катализаторі в струмі водню за підвищеної температури. Зроблено висновок про значний вплив структурних промоторів (оксидів кремнію і алюмінію), що утворюють матрицю, на активність і стійкість катализатора. З ростом тиску вихід водню, а відповідно і вуглецю, в процесі істотно зростає.

Рентгенофазовий аналіз показав незмінність фазового складу катализаторів, які пройшли багаторазову регенерацію в порівнянні з вихідними зразками.

Стійкість термостабілізованого систем може бути пояснена відмінністю механізму реакції піролізу метану від механізму її протікання на синтетичних нікель- і залізозмісних катализаторах.

Показана перспективність використання термостабілізованого систем на основі заліза і важковідновлювальних оксидів алюмінію і кремнію в якості катализатора розкладання природного газу (метану) на водень і вуглець. Обидва продукти становлять великий інтерес як з точки зору використання в якості джерела енергії для паливних елементів (водень), так і з точки зору унікальності одержуваних вуглецевих матеріалів (вуглецеві нановолокна і нанотрубки).

**Ключові слова:** залізо, оксиди алюмінію і кремнію, катализатори, розкладання природного газу

## **Oruzheynikov O. I., Semenova O. N., Shvets O. I.** **Alternative fuel for water transport**

### SUMMARY

*The objective of this work was to experimentally substantiate the possibility of creating and using iron-containing catalysts, that underwent severe heat treatment in the process of decomposition of methane ( $CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$ ) with their repeated regeneration (using carbon dioxide as a gasifying agent due to the reaction  $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ ). The main studies were carried out on thermally stabilized catalysts (wt. %: 39.0-71.0 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 19.0-3.0 SiO<sub>2</sub>; 8.0-16.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the rest is the sum of oxides of magnesium, titanium, potassium and sodium) isolated from the evils from the combustion of steam coal at temperatures over 1200 °C by the method of magnetic separation with an optimal magnetic induction of 0.215 T. The decomposition of methane was carried out on a pre-reduced catalyst in a stream of hydrogen at elevated temperatures. It was concluded that the significant influence of structural promoters (oxides of silicon and aluminum) forming the matrix on the activity and stability of the catalyst. With increasing pressure, the yield of hydrogen, and therefore of carbon, in the process increases substantially.*

*X-ray phase analysis showed the invariance of the phase composition of the catalysts that underwent repeated regeneration in comparison with the initial samples.*

*The stability of thermally stabilized systems can be explained by the difference in the mechanism of pyrolysis methane's reaction from its mechanism on synthetic nickel- and iron-containing catalysts.*

*The prospect of using thermostabilized systems based on iron and heavy-reducing oxides of aluminum and silicon as a catalyst for the decomposition of natural gas (methane) into hydrogen and carbon is shown. Both products are of great interest both in terms of using as a source of energy for fuel cells (hydrogen) and in terms of the uniqueness of carbon derived carbon nanotubes and nanotubes.*

**Key words:** iron, aluminum oxide and silicon oxides, catalysts, decomposition of natural gas.

УДК: 669.1

**Черненко А. С.<sup>1</sup>, Калинин В. В.<sup>1</sup>, Козловцев С. В.<sup>2</sup>,  
Ассиил Мохаммед Кадхим<sup>3</sup>, Куземко Р. Д.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова

<sup>2</sup>ЧАО "ММК им.Ильича"),

<sup>3</sup>Приазовский государственный технический университет

E-mail: chernalex@ukr.net

## **Особенности горения полидисперсной угольной пыли при факельном торкретировании футеровки кислородного конвертера**

*Проводится анализ теплообмена, движения и горения частиц торкрет-массы (смесь доломита 70 % и кокса 30 %, несущая среда – азот) с размерами трех фракций (40, 70 и 100 мкм с численной долей 40%, 40% и 20%) после ее вдувания внутрь кислородного конвертера. Исследовалось горение и динамика изменения температуры и диаметра частиц каждой фракций угольной пыли и огнеупорного порошка. Установлено, что в предположении равномерного предварительного нагрева пыли и газовой смеси, горение угольной пыли различных фракций происходит практически одновременно. После исчезновения кислорода в смеси, дальнейшее преобразование углерода происходит в углекислом газе. Более полно выгорают частицы мелких фракций.*

**Ключевые слова:** факельное торкретирование, угольная пыль, огнеупорный порошок, полидисперсность.

**Введение.** В процессе выплавки стали в кислородном конвертере происходит постоянное изнашивание футеровки – защитного огнеупорного покрытия внутренней поверхности конвертера (до 1 мм за плавку)[1]. Факельное торкретирование футеровки кислородного конвертера – метод ремонта футеровки путем нанесения на ее изношенные участки слоя огнеупорной массы. Стойкость футеровки с магнезиоуглеродистыми огнеупорами достигает 5-10 тыс. плавов. Для нанесения огнеупорной массы необходим ее разогрев выше температуры размягчения (для MgO около 1550 °C). Нагрев осуществляется за счет сгорания угольной пыли, которая подается одновременно с огнеупорным порошком (исходная смесь порошков – торкрет-масса). Так сгорание кокса в кислороде обеспечивает формирование факела с температурой 1800 - 2000 °C.

Для осуществления этой технологии восстановления футеровки 160 т кислородного конвертера ММК им Ильича используются торкрет-фурмы, из которых через специальные сопла после смешивания истекает газозвесь (азот + торкрет-масса) и кислород.

Прилипание размягченных частиц порошка на огнеупорной поверхности возможно только тогда, когда они перемещаются в высокоскоростном потоке. Горизонтальное и вертикальное передвижение торкрет-фурмы, вращение вокруг продольной оси на 180° в обе стороны позволяет проводить ремонт футеровки в любом месте конвертера. При оптимальной величине удельного расхода кислорода формируется плотное огнеупорное покрытие, соответствующее

по составу известково-перикладным огнеупорам, которые обладают термостойкостью, механической прочностью и обеспечивают длительную стойкость футеровки конвертера в целом. Эффективность факельного торкретирования можно существенно повысить, если, например, дисперсный поток к соплам торкрет-фурмы подавать подогретым.

Торкрет-фурма работает следующим образом. Перед торкретированием фурму вводят в рабочее пространство конвертера по продольной оси так, чтобы сопла торкрет-массы и кислорода были направлены на изношенные зоны футеровки [2]. Сначала включают подачу торкрет-массы (уголь или кокс – 30 %, огнеупорный порошок – 70%, несущий газ – азот, избыточное давление перед соплом  $p = 0.6$  МПа), а потом, после ее появления из сопел, включают кислород при начальном давлении  $p_{O_2} = 1.6$  МПа. Торкрет-масса истекает из щелей фурмы со скоростью 30 м/с, кислород на выходе из сопел имеет скорость 300 м/с. Кислород является организующим элементом для потока торкрет-массы, который при такой организации струй становится равномерным.

Таким образом, в полость кислородного конвертера, где температура  $\sim 1300$  °С, вытекает газопорошковая струя. Уголь (кокс) горит, а частицы огнеупорного порошка в факеле нагреваются до пластического состояния и будут навариваться на "холодную" ( $\sim 1000$  °С) поверхность футеровки. Расстояние от сопла к футеровке  $\sim 2.7$  м.

Изучение горения пылеугольного факела остается актуальной задачей [4-7]. Внимания заслуживают экспериментальные работы по горению угольной пыли в модельных установках [4] и в фурменном очаге вагранки [5]. Турбулентное движение пыли существенно усложняет математическое описание протекающих процессов. Однако использование численных методов позволяют проводить анализ решений, несмотря на громоздкость, физико-математических моделей [6, 7].

В работе [1] представлена физико-математическая модель горения монодисперсных частиц пылеугольного топлива (диаметр частиц угля пылеугольного топлива (ПУТ) и доломита (MgO) 40 мкм).

Целью данного исследования является построение физико-математической модели горения и динамики движения полидисперсных частиц пылеугольного топлива и разогрева частиц огнеупорного порошка в условиях факельного горения в кислороде.

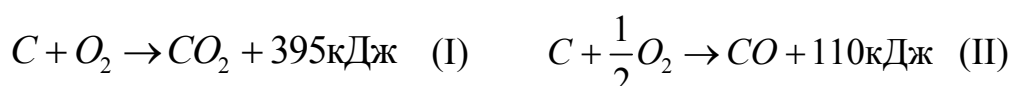
**Постановка задачи.** Используем ряд обоснованных предположений:

- газообразные продукты имеют температуру и скорость дисперсных частиц; за счет турбулентности концентрации газообразных компонентов моментально устанавливаются в выбранном объеме;
- частицы не коагулируют и в среднем равноудалены; частицы и газ в факеле двигаются с одинаковой скоростью, изменение которой описывается теоретически полученной зависимостью для турбулентной струи с твердыми примесями;

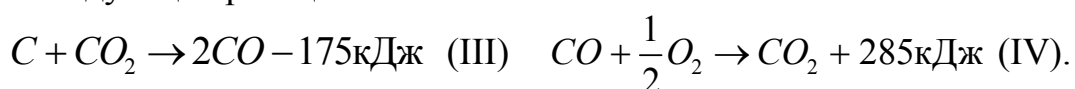
- химические реакции протекают по первому порядку; внутренним реагированием внутри частиц кокса (а также стефановским течением) будем пренебрегать в связи с высокой интенсивностью внешнего массопереноса.

Для аналитического рассмотрения горения и движения торкрет-массы в полости кислородного конвертера используется система уравнений, основанная на законах сохранения массы, энергии и импульса, законах химической кинетики.

Для описания кинетики химических процессов и тепломассообмена коксовых частиц ПУТ принимается подход, описанный в [3]. Так в процессе реагирования углерода частиц ПУТ с кислородом протекают в основном следующие реакции



С появлением газообразных продуктов реакций они могут в дальнейшем вступать в следующие реакции



Концентрации (массовые доли) кислорода и углекислого газа вблизи поверхности частиц кокса определяются интенсивностью массопереноса:

$$Y_{O_2s} = \frac{\beta}{\beta + (k_1 + k_2)} Y_{O_2}, \quad Y_{CO_2s} = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} \frac{k_1}{(\beta + k_3)} Y_{O_2s} + \frac{\beta}{(\beta + k_3)} Y_{CO_2}, \quad \beta = \frac{D_g Nu}{d_c}.$$

Изменение температуры частицы кокса происходит за счет тепловыделения в гетерогенных химических реакциях (I)-(III), теплообмену с окружающим газом за счет молекулярной и турбулентной диффузии, а также теплообмена излучения со стенками футеровки, согласно уравнению:

$$\frac{c_c \rho_c d_c}{6} \cdot u_c \frac{\partial T}{\partial x} = q_{ch} - q_g - q_w, \quad T(x=0) = T_b, \quad (1)$$

$$q_{ch} = ((Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \rho_{gs} Y_{O_2s} - Q_3 k_3 \rho_{gs} Y_{CO_2s}) (1 - X_A), \quad k_j = k_{0j} \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right), \quad j = 1..3, \quad (2)$$

$$q_g = \frac{\lambda_g Nu}{d_c} (T - T_g), \quad q_w = \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4). \quad (3)$$

Здесь  $c_c$ ,  $\rho_c$ ,  $d_c$ ,  $u_c$ ,  $T$  – удельная теплоемкость, плотность, диаметр, относительная скорость и температура частиц ПУТ,  $X_A$  – массовая зола в коксе ПУТ;  $Q_j$ ,  $k_j$ ,  $E_j$  – тепловой эффект в расчете на 1 кг активного реагента, константа и энергия активации  $j$ -той химической реакции;  $\rho_g$ ,  $\lambda_g$ ,  $T_g$  – плотность, коэффициент теплопроводности и температура газовой смеси;  $Nu$  – число Нуссельта,  $x$  – координата вдоль факела,  $\varepsilon$  – эффективный коэффициент черноты поверхности частицы, который зависит дополнительно от концентрации и размера факела;  $T_w$  – температура стенок футеровки;  $\beta$  – коэффициент массопереноса кислорода к поверхности частицы ПУТ.

В результате протекания гетерогенных реакций уменьшается размер частицы:

$$-\frac{1}{2}\rho_c \cdot u_c \frac{\partial d_c}{\partial x} = \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}}(k_1 + 2k_2)\rho_{gs} Y_{O_2s} + \frac{\mu_c}{\mu_{CO_2}}k_3\rho_{gs} Y_{CO_2s}, \quad d_c(x=0) = d_{cb}. \quad (4)$$

Нагрев и увеличение температуры частицы огнеупорного порошка (индекс  $f$ ) происходит за счет теплообмена с окружающей газовой смесью, а также теплообмена излучением со стенками футеровки согласно дифференциальному уравнению:

$$\frac{c_f \rho_f d_f}{6} \cdot u_f \frac{\partial T_f}{\partial x} = -q_{gf} - q_{wf}, \quad T_f(x=0) = T_{fb}, \quad (5)$$

$$q_{gf} = \frac{\lambda_g Nu_f}{d_f} (T_f - T_g), \quad q_{wf} = \varepsilon \sigma (T_f^4 - T_w^4).$$

Диаметр частиц огнеупорного порошка не изменяется во времени (частицы инертны)

$$-\frac{1}{2}\rho_f \cdot u_f \frac{\partial d_f}{\partial x} = 0, \quad d_f(x=0) = d_{fb}. \quad (6)$$

В данной работе, анализируя влияние полидисперсности, принимается, что торкрет-масса (смесь доломита 70 % и кокса 30 %, несущая среда – азот) состоит из частиц размерами трех фракций (40, 70 и 100 мкм с численной долей 40%, 40% и 20%).

Изменение температуры газовой смеси (индекс  $g$ ) определяется за счет тепловыделения в гомогенной реакции окисления угарного газа, теплообмена с частицами каждой из фракций, теплопотерями с окружающей средой и переходом части кинетической энергии движения в тепловую:

$$c_g \rho_g u_g \frac{dT_g}{dx} = Q_4 k_4 \rho_g Y_{CO} - \sum_{i=1}^3 q_{gf,i} \frac{S_{f,i}}{S} \frac{\dot{N}_{f,i}}{u_g} + \sum_{i=1}^3 q_{g,i} \frac{S_{c,i}}{S} \frac{\dot{N}_{c,i}}{u_g} - q_{qaz} \frac{p_s}{S} - \rho_g u_g^2 \frac{du_g}{dx}, \quad (7)$$

$$T_g(x=0) = T_{gb}.$$

Здесь  $i$  – номера фракции частиц по размерам;  $\dot{N}_{c,i}$ ,  $\dot{N}_{f,i}$  – число частиц  $i$ -фракции, влетающих в сечение факела за 1 секунду.

Изменение концентраций газообразных веществ в газовой смеси в основном определяются массообменом с поверхностью частиц ПУТ, где протекают гетерогенные реакции, и протеканием реакции окисления угарного газа (IV):

$$-\rho_g u_g \frac{dY_{O_2}}{dx} = \frac{\mu_{O_2}}{2\mu_{CO}} k_4 \rho_g Y_{CO} + \sum_{i=1}^3 (k_{1,i} + k_{2,i}) \rho_{gs} Y_{O_2s,i} \frac{S_{c,i}}{S} \frac{\dot{N}_{c,i}}{u_g} + j_{O_2qaz} \frac{p_s}{S}, \quad (8)$$

$$\rho_g u_g \frac{dY_{CO_2}}{dx} = \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{CO}} k_4 \rho_g Y_{CO} + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}} k_{1,i} \rho_{gs} Y_{O_2s,i} - k_{3,i} \rho_{gs} Y_{CO_2s,i} \right) \frac{S_{c,i}}{S} \frac{\dot{N}_{c,i}}{u_g} - j_{CO_2qaz} \frac{p_s}{S}, \quad (9)$$

$$\rho_g u_g \frac{dY_{CO}}{dx} = -k_4 \rho_g Y_{CO} + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{2\mu_{CO}}{\mu_{O_2}} k_{2,i} \rho_{gs} Y_{O_2s,i} + \frac{2\mu_{CO}}{\mu_{CO_2}} k_{3,i} \rho_{gs} Y_{CO_2s,i} \right) \frac{S_{c,i}}{S} \frac{\dot{N}_{c,i}}{u_g} - j_{COqaz} \frac{p_s}{S}, \quad (10)$$

$$Y_{O_2}(x=0) = Y_{O_2b}, \quad Y_{CO_2}(x=0) = Y_{CO_2b}, \quad Y_{CO}(x=0) = Y_{COb}.$$

После интегрирования и получения массовых долей компонентов смеси каждая из концентраций на каждом этапе интегрирования умножалась на множитель

$$\frac{1}{Y_{O_2} + Y_{CO} + Y_{CO_2}},$$

что позволяло действительно находить массовую частицу каждого компонента и выполнять равенство  $Y_{O_2} + Y_{CO} + Y_{CO_2} = 1$ .

Для оценки изменения средней скорости газовой среды используем формулу Абрамовича для осевой скорости затопленной газовой турбулентной струи [11]:

$$\frac{\partial u_g}{\partial x} = -\frac{u_g^2}{u_{gb}} \frac{p}{p_0} \frac{1}{16r_{sb}} \quad u_g(x=0) = u_{gb}, \quad (11)$$

где  $x$  – расстояние от среза сопла фурмы  $r_{sb}$  – радиус сопла фурмы.

Изменение площади осевой перерезу струи находится из закона сохранения массы по мере распространения факелу:

$$\rho_g u_g^2 \frac{\partial S}{\partial x} = W_c S_c \dot{N} - \rho_g S \frac{\partial u_x}{\partial x} - u_g^2 S \frac{\partial \rho_g}{\partial T_g} \frac{\partial T_g}{\partial x}, \quad S(x=0) = S_b. \quad (12)$$

Влияние характера движения частиц и газовой смеси учитывается турбулентными коэффициентами переноса. Так при турбулентном движении газа эффективные коэффициенты переноса (коэффициент вязкости  $\nu$ , диффузии  $D$ , теплопроводности  $\lambda$ ) в газовой смеси определяются через молекулярные (индекс  $m$ ) и турбулентные (индекс  $t$ ) характеристики:

$$\begin{aligned} \nu_g &= \nu_{gm} + \nu_{gt}, \quad D_g = D_{gm} + D_{gt}, \quad \lambda_g = \lambda_{gm} + \lambda_{gt}. \\ \nu_{gm} &= \nu_{g0} \left( \frac{T_g}{T_0} \right)^{2.5} \frac{p_0}{p} \left( \frac{T_0 + C}{T_g + C} \right), \quad \lambda_{gm} = \lambda_{g0} \left( \frac{T_g}{T_0} \right)^{1.5} \left( \frac{T_0 + C}{T_g + C} \right), \quad \rho_g = \rho_{g0} \frac{T_0}{T_g} \frac{p}{p_0}, \\ D_{gt} &\approx 18 \cdot 10^{-3} u_g \sqrt{\frac{S}{\pi}} \text{Re}_g^{-0.16} \frac{p_0}{p} \text{ (для чисел } \text{Re} < 10^5 \text{)}, \quad \lambda_{gt} = D_{gt} c_g \rho_g. \end{aligned}$$

Для численных расчетов системы (1) – (12) использованы классические схемы Рунге-Кутты. Вся длина факела разбивается на 500-3000 участков, в результате чего получаются профили температур смеси, частиц огнеупорного порошка, диаметра и массы частиц ПУТ.

В интервале температур от 200 до 1500 °С зависимость удельной теплоемкости MgO от температуры можно аппроксимировать  $c_f = 185.8 \ln T - 51.85$ . Плотность кокса взята 1500 кг/м<sup>3</sup>, а удельная теплоемкость аппроксимирована зависимостью (в интервале 400-3000 °С):  $c_c = 1000 + 60(T - 400)^{0.4}$ , Дж/(кг К).

При расчетах принимаются следующие кинетические параметры:  $E_1 = 140030$  Дж/моль,  $E_2 = 154000$  Дж/моль,  $E_3 = 308000$  Дж/моль,  $E_4 = 96.3$  кДж/моль,  $Q_1 = 12.343$  МДж/кгO<sub>2</sub>,  $Q_2 = 6.844$  МДж/кгO<sub>2</sub>;  $Q_3 = 4$  МДж/кгCO<sub>2</sub>;  $Q_4 = 20.39$  кДж/кг CO,  $k_{01} = 6.5 \cdot 10^4$  м/с,  $k_{02} = 12.4 \cdot 10^4$  м/с,  $k_{03} = 1.54 \cdot 10^8$  м/с,  $k_{04} = 7.05 \cdot 10^2$  1/с.

**Анализ результатов.** На рис. 1 представлены пример результатов численного решения системы (1) – (12). Расчеты были выполнены для 160 т кислородного конвертера ММК им Ильича.

Принималось, что на выходе из водоохлаждаемой торкрет-фурмы смешиваются под высоким давлением потоки торкрет-массы (6 атм) и кислорода (15 атм). Результирующая смесь на выходе имеет давление близкое к атмосферному и попадает в полость кислородного конвертера с высокой температурой (1200 °С) и содержанием угарного газа.

Частицы огнеупорного порошка считаются инертными частицами. Газовая фаза факела содержит кислород, необходимый для окисления углерода частиц ПУТ, и является посредником передачи тепла от частиц ПУТ к частицам огнеупора. Таким образом, температура этих фаз не является одинаковой ( $T_f(\text{MgO}) < T_g(\text{газовая смесь}) < T(C)$ ), а понятие температуры факела, которую и определяют экспериментальным путем, становится определенным усреднением.

В данной модели не учитывается наличие летучих газов, которые значительно улучшат разогрев и последующее горение углеродных частиц. Поэтому нагрев порошка до 1000 – 1100 °С не приводит к их быстрому воспламенению.

Со временем, когда начинается воспламенение и горение частиц кокса (рис.1), доля кислорода в смеси начинает активно уменьшаться. На поверхности частиц появляются продукты реакций: угарный и углекислый газ, которые практически мгновенно (турбулентный факел) переходят в газовую смесь. До тех пор, пока температура смеси «низкая» в гетерогенных реакциях образуются в соизмеримых количествах углекислый и угарный газы. После более высоких температурах сказывается роль эндотермической реакции (III): продуктом реакции является преимущественно угарный газ.

Скорость изменения диаметра и массы частиц угольной пыли высокая только при наличии в смеси кислорода. После его «исчезновения», медленное уменьшение диаметра и массы угольных частиц происходит за счет реакции восстановления углекислого газа. Частицы меньшего размера могут полностью выгорать, а более крупные терять в массе до 80 %.

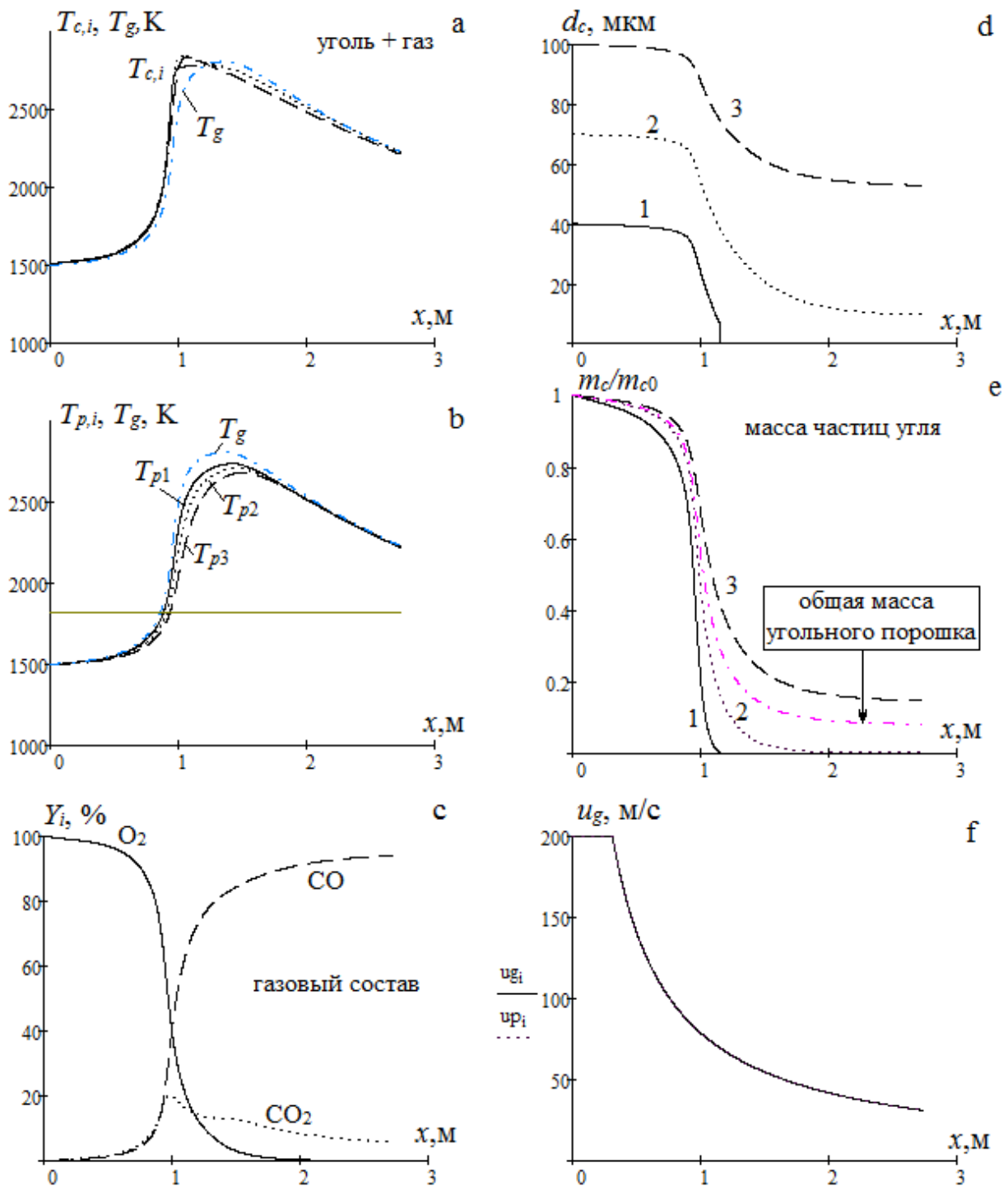
Такое поведение угольных частиц объясняет качественное изменение температур составляющих элементов пылегазовой смеси. На начальном этапе температура частиц угольной пыли повышается. Они нагревают газ, который способствует нагреву частиц огнеупорного порошка. То есть,  $T_p < T_g < T_c$ .

После выгорания кислорода в смеси температура частиц за счет излучения падает быстрее, чем температура газа. Газовая смесь нагревает остывающие частицы огнеупорного порошка и оставшуюся угольную пыль. То есть:  $T_g > T_c, T_p$ .

В результате частицы огнеупорного порошка удается разогреть до температур выше температуры размягчения (1550 °С). При этом в газопылевом факеле практически исчезают исходные активные компоненты смеси: кислород и угольная пыль.

**Выводы.** Предложена физико-математическая модель, которая позволяет описать процессы и оценить основные параметры в полидисперсном пылекис





**Рис. 1.** Профили по длине факела а) температур частиц угольной пыли и газовой смеси, б) температур частиц огнеупорного порошка, в) газового состава газовой смеси; д, е) диаметров и масс частиц угольной пыли, ф) скорости смеси при вдувании порошка. Размеры угольного и огнеупорного порошка  $d_c = 40, 70$  и  $100$  мкм с численной долей 40, 40 и 20 %, соответственно. Начальная температура смеси  $1200$  °С и средняя скорость  $200$  м/с. Начальный массовый расход порошка (30% С + 70% MgO) =  $7$  кг/мин, массовый расход кислорода –  $7$  кг/мин

лородном факеле. В результате окисления частиц кока, идет нагрев газовой смеси с окислением угарного газа, которая и нагревает частицы огнеупорного порошка выше температуры размягчения ( $1550$ °С). Показано, что существуют

параметры массового расхода и гранулометрического состава торктер-массы, при котором возможно достижение частиц MgO мягкого состояния, высокой полноты сгорания коксовых частиц и практически полное выгорание кислорода в факеле.

#### Литература:

1. Аксельрод Л. М., Лантев А. П., Устинов В. А., Геращук Ю. Д. Increasing the stability of the lining of converters: refractories, technological methods// *Металл и литье Украины*. – 2009. – № 1-2. – С. 9-15.
2. Kalimullin R. D. Development and improvement of girdle tuyeres and technology for the application of slag skins and shotcrete coatings to lining converters: thesis PhD. Novokuznezk. – 2014. – 23 с.
3. Калінчак В. В., Черненко О. С., Шевченко Т. Г., Козловцев С. В., Дорота Каліш, Куземко Р. Д., Сінельніков В.О. Модель горіння вугілля і розігріву вогнетривких частинок в технології факельного торкретування футеровки конвертера // *Теорія і практика металургії*. – 2018. – № 1-2. – С. 27-34.
4. Kuniyoshi Ishii Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation. – Eastbourne, Elsevier Science Ltd, 2000. – 325 p.
5. Feoktistov A. V., Chernyatevich A. G., Protopopov E. V., Chubina E. A., Kramar' N. S., Kramar' V. S. High-temperature modeling of gas flow and coke in a combustion zone of cupola furnace. // *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. – 2014. – Vol. 57(6). – P.:25-30.
6. Higuera F. J. Numerical simulation of the devolatilization of a moving coal particle // *Combustion and Flame*. – 2009. – Vol. 156, Issue 5. – P. 1023-1034.
7. Bermudez A., Ferrín J.L., Linan A., Saavedra L. Numerical simulation of group combustion of pulverized coal // *Combustion and Flame*. – 2011. – Vol. 158. – P. 1852–1865.

**Черненко О. С., Калінчак В. В., Козловцев С. В.,  
Ассїл Мохаммед Кадхим, Куземко Р. Д.**

#### **Особенности горения полидисперсного углеродного пилу при факельному торкретуванні футерування кисневого конвертера**

#### АНОТАЦІЯ

Метою даного дослідження є побудова фізико-математичної моделі горіння і динаміки руху полидисперсних частинок пилувугільного палива і розігріву частинок вогнетривкого порошку в умовах факельного горіння в кисні при відновленні футеровки 160 т кисневого конвертера ММК ім. Ілліча. Як приклад, проводиться аналіз тепломасообміну, руху і горіння частинок торкрет-маси (суміш доломіту 70% і коксу 30%, транспортне середовище – азот) з розмірами трьох фракцій (40, 70 та 100 мкм з чисельною часткою 40%, 40% та 20%) після її вдування всередину кисневого конвертера. Досліджувалося горіння і динаміка зміни температури і діаметра частинок кожної фракцій вугільного пилу і вогнетривкого порошку. Для аналітичного розгляду горіння і руху торк-

рет-маси в порожнині кисневого конвертера використовується система рівнянь, заснована на законах збереження маси, енергії та імпульсу, законах хімічної кінетики.

Частинки вогнетривкого порошку вважаються інертними частинками. Також не враховується наявність летких речовин в частинках коксу, які значно покращують розігрів і подальше горіння вуглецевих частинок. Вважається, що на поверхні частинок коксу йдуть гетерогенні реакції  $C + O_2 = CO_2$ ,  $C + 1/2O_2 = CO$ ,  $C + CO_2 = 2CO$  та всередині суміші протікає гомогенна реакція  $CO + 1/2O_2 = CO_2$ .

Встановлено, що в припущенні рівномірного попереднього нагріву пилу і газової суміші, горіння вугільного пилу різних фракцій відбувається практично одночасно. Після зникнення кисню в суміші, подальше перетворення вуглецю відбувається в вуглекислому газі. Більші повно вигорають частки дрібних фракцій.

Частинки вогнетривкого порошку нагріваються в такому факелі до температур, які вище температури розм'ягчення. Це необхідно для їх налипання на стінки конвертера (ремонт футеровки).

**Ключові слова:** факельне торкретування, вугільний пил, вогнетривкий порошок, полідисперсність.

**Chernenko A. S., Kalinchak V. V., Kozlovtshev S. V.,  
Assil Moxamed Kadhim, Kuzemko R. D.**

### **Features of polydispersible coal dust's combustion during flame filling in oxygen converter**

#### SUMMARY

*The objective of this study is to construct a physics-mathematical model of combustion and dynamics of polydispersed particles's motion of pulverized coal and to heating a refractory powder's particles in conditions of flare combustion in oxygen at restoration of lining 160 tons of oxygen converter Ilyich iron and steel works. As an example, the analysis of heat and mass transfer, motion and combustion of mixture's particles (dolomite 70% and coke 30%, transport environment, which is nitrogen) with the size of three fractions (40, 70 and 100  $\mu\text{m}$  with a numerical fraction of 40%, 40% and 20%) after its injection inside the oxygen converter. Investigated combustion and dynamics of particles's temperature and diameters change of each fraction coal dust and refractory powder. For the analytical consideration of the combustion and moving of the mixture-mass in the oxygen converter cavity, a system of equations based on the conservation's laws of mass, energy and momentum, and the chemical kinetics's laws is used.*

*Refractory powder particles are considered to be inert particles. Also, the presence of volatile substances in coke particles is not consideration, which greatly improves the heating and subsequent burning of carbon particles. It is believed that heterogeneous reactions  $C + O_2 = CO_2$ ,  $C + 1/2O_2 = CO$ ,  $C + CO_2 = 2CO$  are carried out on the surface of coke particles and a homogeneous reaction  $CO + 1/2O_2 = CO_2$  proceeds inside the mixture.*

*It was established that in the assumption of even preheating of dust and gas mixture, coal dust's combustion of different fractions occurs practically simultaneously. After oxygen's disappearance in mixture, the subsequent conversion of carbon occurs in carbon-acid gas. Particles of small fractions burn more completely.*

*The refractory powder particles are heated in such a torch to temperatures that are higher than the softening temperature. It is necessary for their sticking to the walls of the converter (lining repair).*

**Key words:** flame filling, carbon dust, refractory powder, polydispersity.

УДК 662.613.13

**Оружейников А. И.<sup>1</sup>, Семенова О. Н.<sup>2</sup>, Швец А. И.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Омское отделение Российской Инженерной Академии

<sup>2</sup> Институт проблем переработки углеводородов СО РАН

<sup>3</sup> Национальный университет «Одесская морская академия»

E-mail: alexeyfbi1952@gmail.com

### **Исследование процесса магнитной сепарации зол от сгорания энергетических углей**

*На примере использования метода магнитной сепарации зол уноса тепловых электростанций (ТЭС) от сгорания энергетических углей различных месторождений показана возможность получения ценного продукта – магнитных микросфер с широким спектром применения в производстве.*

**Ключевые слова:** уголь, зола, сгорание, магнитная сепарация, магнитные микросферы

**Введение.** В обозримом будущем актуальность вопроса использования техногенных отходов в качестве сырья, в том числе для наукоемких технологий, будет возрастать. Так, перспективы развития энергетики предполагают как можно более полное использование углей в условиях массового потребления твердого природного топлива. Использование отходов от сжигания – золошлаковых материалов (ЗШМ) ТЭС является не только одним из стратегических путей решения экологических проблем улучшения состояния окружающей среды, но и в значительной степени проблем, связанных с сохранением природных ресурсов черных, цветных и редких металлов, природных строительных материалов и других ценных компонентов.

Еще одним аспектом необходимости широкого использования энергетических зол является их постоянное накопление в районах расположения ТЭС. Огромные золоотвалы (часто содержащие десятки миллионов тонн) мало того, что наносят вред окружающей среде, но и требуют трудоемкого обслуживания, строительства дамб и других защитных гидротехнических сооружений.

**Общие сведения и анализ проблемы.** В зависимости от типа угольного месторождения золы уноса имеют свой специфический химический состав. В таблице [1] приведены данные для зол от сгорания различных видов углей в пересчете на основные оксиды (в процентах).

Важными показателями качества золы являются ее гранулометрический состав и дисперсность. Эти показатели зависят от качества измельчения угля. Наиболее дисперсная зола улавливается электрофильтрами с дифференциацией показателей по различным полям электрофильтра.

Известны способы использования ЗШМ в качестве эффективных сорбентов тяжелых металлов [2, 3], наполнителей при изготовлении строительных

Таблица. Основной состав зол

Наименование золы	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$SO_3$
Зола от сжигания антрацита или битуминозных углей	48	28	9	4	2	1
Зола от сжигания бурых или низкобитуминозных углей	38	22	4	24	5	3

конструкций [1, 4], сырья для получения соединений железа, цветных и редкоземельных металлов [5].

Учитывая, что трудности в переработке ЗШМ часто связаны с переменным химическим, фракционным и фазовым составом зол, особенный интерес представляет развитие процессов, позволяющих выделить компоненты, стабилизированные по составу при высоких температурах сжигания углей. Например, разработан процесс выделения алюмосиликатных микросфер, физико-химические свойства которых позволяют использовать их в производстве различных видов стеклопластиков и керамик для теплоизоляционных экранов, в материалах для электронной техники и т. д. [6]. Еще одним из видов термостабильных материалов, получаемых из зол, являются магнитные микросферы, практическая ценность которых определяется специфической формой, высокой концентрацией соединений железа (76-88% в пересчете на  $Fe_2O_3$ ) со структурой ферритовых шпинелей на основе  $Fe$ ,  $Mg$ ,  $Mn$ -феррита [7]. Этот материал может быть эффективно использован в качестве термостабильных катализаторов окисления углеводородов [7, 8].

Еще одной важной сферой использования магнитных микросфер является их применение в качестве катализатора в процессах разложения легких газообразных углеводородов. При этом в качестве продуктов образуются водород и углерод [9], например по реакции:



Углерод при этом образуется как в виде нанотрубок, так и в виде волокон (филаментов). Использование этих продуктов в технике имеет весьма широкий спектр. Производство же водорода само по себе имеет огромное значение, поскольку водородная энергетика является одним из самых перспективных направлений науки и техники на современном этапе. Водород является альтернативным, экологически чистым топливом, как для двигателей внутреннего сгорания, так и электродвигателей, работающих на топливных элементах.

**Основная часть.** Для выделения магнитных микросфер, с точки зрения получения качественного продукта, целесообразно использовать двухстадийный процесс, включающий стадию собственно магнитной сепарации и гидродинамическую классификацию в пульсирующем восходящем потоке [10].

Целью данной работы являлось исследование первой стадии обогащения – магнитной сепарации зол от сжигания энергетических углей различных месторождений (Кузнецкого, Донецкого, Ирша-Бородинского, Экибастузского). Учитывая требования, предъявляемые к магнитным микросферам (высокая каталитическая активность в целевых реакциях) более детально были исследованы золы углей Экибастузского и Кузнецкого разрезов.

Сепарация зол проводилась как ручным способом с использованием постоянного магнита, так и на специальном стенде с использованием регулируемого электромагнита с высокой стабильностью и однородностью магнитного поля.

Магнитная фракция выделялась из энергетических зол, полученных от сжигания кузнецкого и экибастузского углей на одной из городских ТЭС. Отбор проб осуществлялся с 1 и 2 полей электрофильтров сухой системы от очистки отходящих газов энергоагрегатов. Использовался метод мокрой магнитной сепарации с двойной перечисткой магнитного и немагнитного продуктов с последующим объединением магнитных концентратов.

Сепарация золы проводилась на приборе, схема которого приведена на рис. 1. Стекланный реактор 2 располагался между двумя полюсными наконечниками магнита 3, которые соединены с обмотками электромагнита 4. Ток, через блок питания 1 подавался на обмотки 4. Любая точка пространства внутри стекланный реактора (в месте, где она расположена между полюсными наконечниками) характеризуется одинаковой напряжённостью магнитного поля.

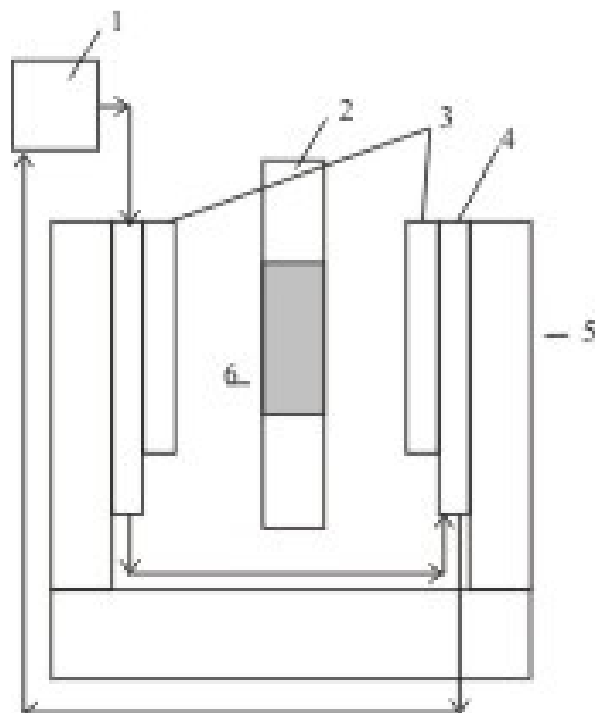
Навеска золы распульповывалась и при перемешивании с фиксированным расходом подавалась в реактор. При этом магнитные частицы равномерно распределялись по рабочему объёму, а немагнитные собирались в нижней части цилиндра под действием силы тяжести и затем удалялись. С целью уменьшения потерь процесса в средней части цилиндра размещался слой насадки из парамагнитного материала. По окончании производились дополнительные перечистки магнитного и немагнитного концентратов с последующим объединением магнитной и немагнитной частей. Определение выхода продуктов производилось по стандартной методике.

Химическое определение общего содержания соединений железа проводилось фотометрическим методом с использованием сульфосалициловой кислоты, в качестве комплексообразователя [10]. Содержание трёхвалентного железа определялось по стандартной методике [11].

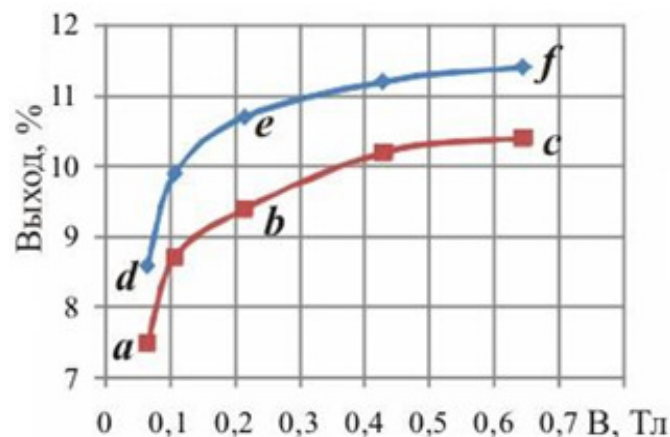
Химический анализ типичных проб магнитных фракций и самих экибастузской и кузнецкой зол показал, что первый продукт содержит в 1.3 раза меньше соединений Fe(III) и железа общего, чем второй. Также происходит обогащение магнитного концентрата оксидами железа - для магнитного концентрата экибастузской золы в 3.4 раза и для магнитного концентрата кузнецкой золы в 2.8 раза.

При проведении экспериментов регулировалась величина магнитной индукции.

На рис. 2 приведены графики зависимости выхода магнитной фракции от индукции магнитного поля (верхняя кривая – для экибастузской золы, нижняя –



**Рис. 1.** Схема магнитного сепаратора  
1 – блок питания, 2 – реактор, 3 – полюсные наконечники, 4 – обмотки электромагнита, 5 – сердечник электромагнита, 6 – уловитель



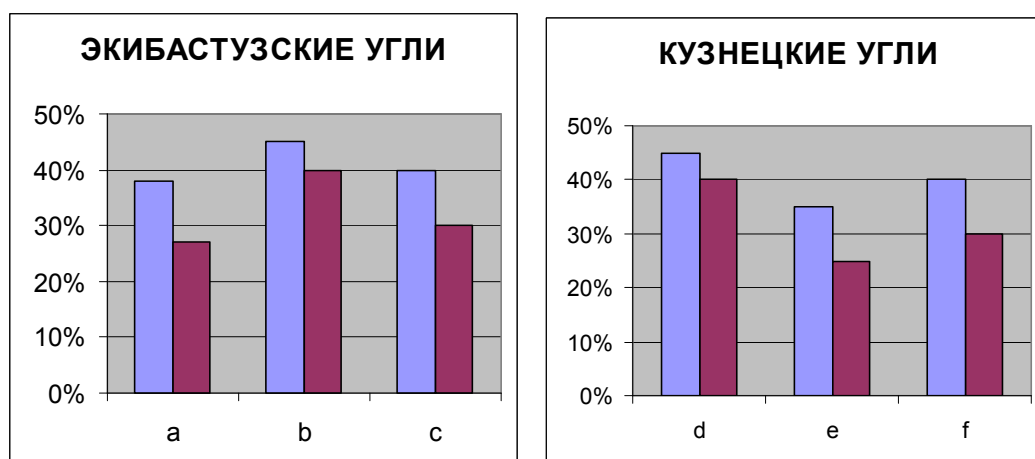
**Рис. 2.** Зависимость выхода магнитной фракции от индукции магнитного поля

для кузнечкой). Как видно, кривые, в целом, подобны и, в исследованном диапазоне имеют тенденцию к насыщению с ростом магнитной индукции.

Вместе с тем процесс магнитной сепарации неоднородных по своим свойствам материалов, какими являются энергетические золы, может иметь ряд особенностей.

При минимальной напряженности магнитного поля может наблюдаться неполная степень захвата магнитных частиц, связанная с недостаточной величиной соотношения магнитной и гравитационной сил. При максимальной же напряженности магнитного поля увеличение выхода магнитного концентрата может быть связано с повышенным захватом шлаковой части золы. С целью выяснения этих особенностей были проведены дополнительные исследования.

Характер морфологии поверхности концентратов изучался при помощи растрового электронного микроскопа BS-350 Tesla с паспортным разрешением 50 А [12]. Как видно из микрофотографий, образцы представлены образованиями различного размера и геометрии. Рельеф поверхности имеет высокую степень шероховатости и большое количество пор различной геометрической формы и размером от 10 мкм и менее. Наблюдаются отдельные сфероподобные образования. На поверхности образца присутствуют также более мелкие частицы правильной сферической формы 50 мкм и менее. Сферы диаметром 0,5÷5 мкм локализованы в порах, а более крупные располагаются на поверхности образца. Морфологическими особенностями магнитных частиц экибастузской золы являются ярко выраженная пористая структура и наличие сфероподобных образований с высокой степенью шероховатости.



**Рис. 3.** Зависимость выхода магнитной фракции от индукции магнитного поля

Фазовый состав определялся методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $CoK\alpha$ -излучения [13, 14]. Исследование показало наличие четырех фаз:  $\alpha$ -кварц (преобладающая), а также муллит, магнетит и гематит. Была проведена оценка содержания оксидов железа в продуктах переработки зол, как кузнецких углей, так и экибастузских. Критерием, положенным в оценку содержания оксидов, было увеличение фона на дифрактограммах, связанное с сильной флуоресценцией железа при использовании излучения  $CoK\alpha$ . Верхняя оценка количества железа делалась исходя из предположения, что весь фон на дифрактограмме обусловлен флуоресценцией, для чего специально была записана дифрактограмма чистого оксида железа ( $Fe_3O_4$ ). Нижняя оценка производилась в предположении, что образец состоит из оксидов железа и аморфной силикатной матрицы, и величина фона есть сумма фона от флуоресценции железа и фона от аморфного  $SiO_2$ , для этого была записана дифрактограмма чистого силикагеля. Полученные результаты приведены на рис. 3 Левый столбец на диаграммах соответствует верхней оценке, правый – нижней.

Для надежного разделения налагающихся пиков от фаз муллита и гематита был приготовлен специальный образец – механическая смесь образца золы после выделения магнитной фракции (90% по весу) и эталонного гематита (10%). На основании анализа дифрактограмм можно сделать оценку нижнего предела обнаружения пиков гематита на фоне пиков муллита. Она составляет величину порядка 2÷3% массы.

Таким образом, при магнитной сепарации золы экибастузского угля оптимальной можно считать напряженность магнитного поля ~0.215 Тесла, что позволяет с наибольшей полнотой извлекать соединения железа а, соответственно, и магнитные микросферы. Наличие минимума на графике зависимости содержания оксидов железа в магнитной фракции кузнецкой золы (рис. 3) от напряженности магнитного поля пока объяснить не удалось.

Исследование поверхности образцов методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) проводилось на спектрометре «VG ESCA LAB 5» [16]. В



спектрах поверхности образцов магнитной фракции золы, записанных с использованием излучения  $AlK\alpha$ , обнаружены линии следующих элементов: Si, Al, Ca, Mg, Fe, O и C.

**Выводы.** Изучены режимы выделения железосодержащих соединений из энергетических зол от сжигания углей различных месторождений с использованием метода магнитной сепарации. На лабораторной установке исследовано влияние напряжённости магнитного поля на выход магнитного продукта. Полученные результаты качественно подтверждены данными химического и рентгеноструктурного анализов.

Определена целесообразная, с практической точки зрения, величина индукции магнитного поля для использования при реализации процесса в промышленном масштабе.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность ИППУ СО РАН, ИК СО РАН за предоставленную лабораторную и приборную базу.

#### Литература:

1. *Цельковский Ю. К.* Опыт промышленного использования золошлаковых отходов ТЭС // Новое в российской энергетике. Энергоиздат, 2000. – № 2. – С. 22–31.
2. *Перцов И. З., Сулова Е. П.* // Химия твёрдого топлива. – 1990. – №5. – С.100.
3. *Архангельский Л.К., Кисельгорф Г.В., Михайлова С.С. и др.* //Журнал прикладной химии. –1994. –Т. 67. – №. 3. – С. 480
4. *Гужулев Э. П., Усманский Ю. Т.* Рациональное применение золы ТЭЦ: Результаты научно- практических исследований. – Омский государственный университет, Омск.: 1998. –238 с.
5. *Борбат В. Ф., Михайлов Ю. Л., Авдеева Л. Н.* // Тез. докл. Междунар. научн. конф. «Металлургия 21 века: III аг в будущее». 1998. –Красноярск, – 1998. – С.145.
6. *Кизильштейн Л. Я., Штицглюз А. Л., Рылов В. Г.* //Химия твёрдого топлива. – 1987. – №6. – С.122.
7. *Фоменко Е.В.* Магнитные микросферы постоянного состава и их каталитические свойства в реакциях окислительного превращения метана: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Красноярск.: Сиб. гос. технол. ун-т, 1998.
8. *Fomenko E. V., Kondratenko E. V., Anshits A. G., et al.* //Book of Abstract. – Third Workshop "C1 –C3 Hydrocarbon Conversion." –Russia. –Krasnoyarsk. 1997. –A12.
9. Патент РФ №2344068 от 02.06.07.
10. Патент РФ №21299470 от 27.04.99.
11. *Лурье Ю. Ю.* // Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М., 1987.
12. ГОСТ 10538- 87. Топливо твёрдое. Методы определения химического состава золы. – М.: Изд-во стандартов, 1987. – 21 с.

13. *Голдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э.* // Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Т.1, Мир, Москва, 1984.
14. *Зевин Л. С., Завьялова Л. Л.* // Количественный рентгенографический фазовый анализ. Недра, Москва, 1974.
15. *Нефедов В. И., Черепин В. Т.* // Физические методы исследования поверхности твердых тел. – М., «Наука», 1983.

**Оружейников А. И., Семенова О. Н., Швець О. І.**  
**Дослідження процесу магнітної сепарації золи від згоряння енергетичного вугілля**

АНОТАЦІЯ

*Метою даної роботи було вивчення першої стадії збагачення (магнітної сепарації) золи при спалювання енергетичного вугілля різних родовищ (Кузнецького і Екібастузського). Сепарація золи проводилася як ручним способом з використанням постійного магніту, так і на спеціальному стенді з використанням регульованого електромагніту з високою стабільністю і однорідністю магнітного поля.*

*Магнітна фракція виділялася з енергетичної золи, отриманих при спалювання вугілля на одній з міських ТЕС. Використовувався метод мокрої магнітної сепарації з подвійною перечисткою магнітного і немагнітного продуктів з подальшим об'єднанням магнітних концентратів.*

*Хімічний аналіз типових проб магнітних фракцій, а також самих Екібастузської і кузнецької золи показав, що перший продукт містить в 1.3 рази менше сполук Fe(III) і безпосередньо заліза, ніж другий.*

*Залежність виходу магнітної фракції від індукції магнітного поля мають тенденцію до насичення з ростом магнітної індукції.*

*Дослідження фазового складу золи показало наявність чотирьох фаз:  $\alpha$ -кварц (переважно), а також муліт, магнетит і гематит.*

*Була проведена оцінка вмісту оксидів заліза в продуктах переробки золи. Критерієм, що покладений в оцінку вмісту оксидів, було збільшення фону на дифрактограмах, пов'язаного з сильною флуоресценцією заліза при використанні випромінювання  $CoK\alpha$ .*

*Показано, що при магнітній сепарації золи Екібастузського вугілля оптимальною можна вважати напруженість магнітного поля  $\sim 0.215$  Тесла, що дозволяє з найбільшою повнотою витягувати з'єднання заліза і магнітні мікросфери.*

**Ключові слова:** вугілля, зола, згоряння, магнітна сепарація, магнітні мікросфери

**Oruzheynikov O. I., Semenova O. N., Shvets O. I.**  
**Investigation of the magnetic separation's process at combustion of energetic coals**

SUMMARY

*The objective of this work was to study the first stage of ashes's enrichment (magnetic separation) at the combustion of energetic coals from various fields (Kuznetsk and Ekibastuz).*

*Separation of the ashes was carried out either manually using a permanent magnet, or on a special stand using an adjustable electromagnet with high stability and uniformity of the*

*magnetic field. The magnetic fraction was separated from the energy evils resulting from the coal's burning at one of the urban thermal power plants.*

*The method of wet magnetic separation with double clearing of magnetic and nonmagnetic products with the subsequent combination of magnetic concentrates was used.*

*The chemical analysis of typical samples of magnetic fractions and Ekibastuz and Kuznetsk ashes themselves showed that the first product contains 1.3 times less Fe (III) compounds and total iron than the second.*

*The dependence of the yield of the magnetic fraction on the magnetic field induction tends to saturate with increasing magnetic induction.*

*The study of the phase composition of the ashes showed the presence of four phases:  $\alpha$ -quartz (predominant), as well as mullite, magnetite and hematite.*

*The content of iron oxides in the ashes processing products was assessed. The criterion put into the assessment of the content of oxides was an increase in the background in the diffractograms associated with strong iron fluorescence when using CoK $\alpha$  radiation.*

*It is shown that during magnetic separation of the ash of Ekibastuz coal, the magnetic field strength of  $\sim 0.215$  Tesla can be considered optimal, which allows one to extract iron compounds and, correspondingly, magnetic microspheres with the greatest completeness.*

**Keywords:** coal, ash, combustion, magnetic separation, magnetic microspheres.

## ЕЛЕКТРОФІЗИКА

УДК: 621.791; 533.9

**Вишняков В. И.<sup>1</sup>, Дараков Д. С.<sup>2</sup>, Эннан А. А.-А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека, г. Одесса

<sup>2</sup>Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова

E-mail: drvishnyakov@mail.ru

### **Распределение потенциала в дуге при сварке плавящимся электродом в защитном газе.**

*Предложена одномерная модель электрической дуги, образованной между плавящимся электродом (анод) и сварочной ванной (катод) при сварке в защитном газе. Построены распределения температуры, концентрации компонентов, длины свободного пробега, потенциала и напряженности поля в приэлектродном слое вдоль оси дуги. Представлены распределения потенциала в столбе дуги, у поверхности анода и катода для разных значений тока дуги.*

**Ключевые слова:** сварочный аэрозоль, плазма, электрическая дуга, распределение потенциала.

**Введение.** Моделирование сварочной дуги стало очень популярным в последние годы. Это связано, прежде всего, с тем, что экспериментальное исследование дуги является весьма сложной задачей, так как столб дуги не стоит на месте, но непрерывно перемещается по свариваемой поверхности, причем интервал перемещений оси дуги достигает 1 см. В таких условиях очень сложно использовать оптические методы измерений, требующие фокусировки, равно как и зондовые измерения, так как во время прострела зонда дуга может сместиться непредсказуемым образом.

В таких условиях моделирование становится основным методом исследования. Аутентичность той или иной модели может определяться разными способами: путем проведения специальных экспериментов, когда дуга устанавливается в лабораторных условиях, не связанных с технологией сварки; или путем более сложного моделирования, когда кроме самой дуги моделируется образование сварочного аэрозоля, параметры которого могут быть исследованы экспериментально.

Моделирование дуги зачастую сводится к численному решению классической системы уравнений [1-7], что не позволяет определить источник тех или иных эффектов. Поэтому в настоящей статье рассматривается упрощенное моделирование элементарных процессов в приэлектродном слое плазмы дуги при сварке плавящимся электродом в защитном газе.

Основной столб дуги рассматривается в приближении локального термодинамического равновесия (ЛТР). Используются параметры дуги, соответ-

вующие тем, что использовались при получении экспериментальных данных [8, 9]: электродная проволока ER 70S-6 диаметром 0,8 мм; напряжение дуги 18-25 В; ток дуги 50-125 А; скорость подачи проволоки 4-12 см/с; расход защитного газа 6-12 л/мин.

**Распределение температуры в анодном слое.** Рассматривается дуга обратной полярности, когда электродная проволока (источник капель сварочного материала) находится под положительным потенциалом, то есть является анодом. Температура торца электродной проволоки определяется температурой кипения и составляет  $T_w \sim 3000$  К [3].

Длина свободного пробега атомов железа (основной компонент электрода) у поверхности плавящегося электрода описывается следующим выражением

$$\lambda_a = \frac{1}{n_{aw} Q_a} \sim 1 \mu\text{m}, \quad (1)$$

где  $Q_a = 4\pi r_a^2$  – сечение столкновений,  $r_a$  – атомный радиус,  $n_{aw} = P_{sat} / kT_w$  – концентрация атомов,  $k$  – постоянная Больцмана,  $P_{sat}$  – давление насыщенного пара железа у поверхности электрода:  $\ln P_{sat} = A - B / T_w$ ,  $A$  и  $B$  – постоянные Антуана для железа.

Уравнение (1) определяет слой бесстолкновительной плазмы у поверхности электрода [4]. Модель ленгмюровской оболочки [10] предполагает, что в бесстолкновительном слое теплообмен между плазмой и электродом не описывается обычной теплопроводностью. Вместо этого следует рассматривать передачу тепла за счет потоков заряженных частиц сквозь слой.

Тем не менее, для испаряемых с поверхности электрода атомов может быть применим закон Фурье совместно с законом охлаждения Ньютона [11], что позволяет определить градиент температуры в плазме у поверхности электрода

$$\frac{dT}{dz} = \frac{h}{\kappa} (T_\infty - T), \quad (2)$$

где  $h$  – коэффициент теплопередачи,  $\kappa$  – теплопроводность плазмы,  $T_\infty$  – температура плазмы в области ЛТР столба дуги,  $z$  – координата, направленная от кончика электродной проволоки к сварочной ванне.

Коэффициент теплопередачи для плавящегося электрода может быть определен через теплоту испарения

$$h = j_{0Fe} c_p,$$

где плотность массового потока паров железа [12]

$$j_{0Fe} = P_{sat} \sqrt{\frac{\mu}{2\pi R T_w}}, \quad (3)$$

$\mu$  – молекулярная масса железа,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $c_p = 5R / 2\mu$  – изобарическая теплоемкость плазмы.

Теплопроводность плазмы:

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho c_p \lambda_a v_{Ta} = \frac{m_a c_p v_{Ta}}{3 Q_a}, \quad (4)$$

где  $\rho = n_a m_a$  – плотность,  $m_a$  – атомная масса железа,  $v_{Ta} = \sqrt{8kT / \pi m_a}$  – тепловая скорость.

Таким образом, можно определить характерную длину для уравнения (2):  $l = \kappa / h = l_\infty \sqrt{T / T_\infty}$ , где  $l_\infty = m_a v_{Ta}(T_\infty) / 3 Q_a j_{Fe0}$  (в рассматриваемой системе  $l_\infty \cong 3.5$  мкм). Тогда уравнение (2) может быть представлено в следующем виде

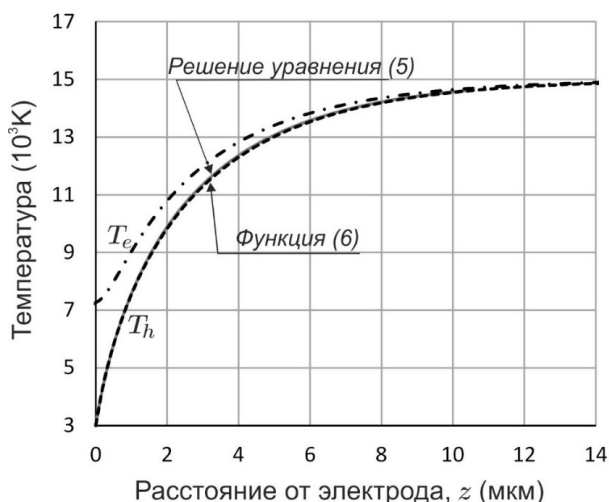
$$\frac{dT}{dz} = \frac{T_\infty - T}{l_\infty \sqrt{T / T_\infty}}. \quad (5)$$

Это уравнение имеет решение, но вид его очень сложен для понимания. Однако решение может быть аппроксимировано гораздо менее сложной функцией

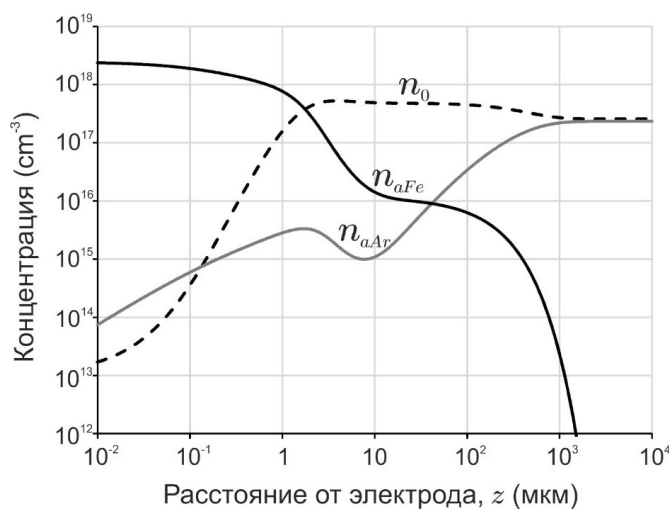
$$T_h(z) = \left( T_\infty^{1.8} - (T_\infty^{1.8} - T_w^{1.8}) \exp \frac{-z}{l_\infty} \right)^{\frac{1}{1.8}}, \quad (6)$$

которая представлена на рис.1 вместе с решением уравнения (5). В данном случае принята температура электрода  $T_w = 3000$  К и температура столба дуги  $T_\infty = 15000$  К. Обозначение  $T_h$  используется для тяжелой компоненты плазмы (атомы и ионы), чтобы отличить их температуру от температуры электронов  $T_e$ , которая будет рассмотрена ниже. Такое различие температур существует только в приэлектродном слое. В рамках приближения ЛТР для области столба дуги справедливо  $T_e = T_h = T$ .

**Равновесные распределения компонентов плазмы.** Ионизационное равновесие в низкотемпературной столкновительной плазме описывается уравне-



**Рис. 1.** Пространственное распределение температуры в анодном слое



**Рис. 2** Пространственное распределение невозмущенной концентрации  $n_0$ , концентрации атомов железа и концентрации атомов аргона

нием Саха[13],

$$\frac{n_e n_i}{n_a} = \frac{\Sigma_i}{\Sigma_a} v_e \exp\left(-\frac{E_{ion}}{kT}\right) \equiv K_S, \quad (7)$$

где  $n_e$ ,  $n_i$  и  $n_a$  – средние по области ЛТР концентрации электронов, ионов и атомов, соответственно,  $n_a = n_A - n_i$ ,  $n_A$  – исходная концентрация атомов (доионизации),  $\Sigma_i$  и  $\Sigma_a$  – статистические веса ионов и атомов,  $v_e = 2(m_e kT / 2\pi\hbar^2)^{3/2}$  – эффективная плотность состояний электронов,  $E_{ion}$  – потенциал ионизации,  $\hbar$  – постоянная Планка;  $K_S$  – константа Саха.

В невозмущенной области плазмы справедливо условие нейтральности  $n_e = n_i = n_0$ , где  $n_0$  – невозмущенная концентрация, которая определяется уравнением (7):

$$n_0 = \sum_j \frac{K_{Sj}}{2} \left( \sqrt{1 + 4 \frac{n_A g_j}{K_{Sj}}} - 1 \right), \quad (9)$$

где учтено, что плазма содержит несколько компонентов (по крайней мере атомы защитного газа) с долей  $g_j$ .

Массовый поток паров железа, испаряющихся с поверхности электрода  $J_{0Fe} = S_w j_{0Fe}$ , где  $j_{0Fe}$  описано уравнением (3) и  $S_w$  – площадь поверхности кончика электрода. Этот поток смешивается с потоком защитного газа  $J_{sg}$ :  $J_{mix} = J_{0Fe} + J_{sg}$ . В линейном приближении поток смеси вдоль координаты  $z$  описывается уравнением

$$\frac{dJ_{mix}}{dz} = \frac{J_{mix}}{l_0}, \quad (10)$$

где  $l_0$  – эффективная длина смешения, которая определяется как  $l_0 = k d_w$ ;  $d_w$  – диаметр электродной проволоки,  $k = 0.4$  – постоянная Кармана-Прандтля [14].

Из уравнения (10) следует  $J_{mix} = J_{0Fe} \exp(z / l_0)$  и  $J_{sg} = J_{0Fe} [\exp(z / l_0) - 1]$ . Условие сохранения массы требует выполнения равенства  $g_{Fe} J_{mix} = J_{0Fe}$ , откуда следует

$$g_{Fe}(z) = \exp\left(-\frac{z}{l_0}\right), \quad g_{sg}(z) = 1 - \exp\left(-\frac{z}{l_0}\right). \quad (11)$$

Анализ экспериментальных данных [15] показал, что распределение отношения  $g_{Fe} / g_{sg}$  вдоль координаты  $z$  хорошо описывается уравнениями (11).

Пространственное распределение невозмущенной концентрации  $n_0(z, T)$ , рассчитанное с использованием уравнения (9) и учетом уравнений (6) и (11) представлено на рис.2. Также здесь представлены равновесные распределения концентраций атомов железа и атомов защитного газа – аргона.

Как следует из представленных зависимостей, атомы железа оказываются полностью ионизированы на расстоянии более 1 мм от поверхности электрода, что объясняется наиболее низким потенциалом ионизации  $E_{ion}^{Fe} = 7.9$  эВ.

Уменьшение концентраций в интервале 1-10 мкм от поверхности электрода связано с ростом температуры газа при постоянном давлении.

**Длина свободного пробега газовых частиц.** Длина свободного пробега частиц определяется их тепловой скоростью  $v_T = \sqrt{8kT / \pi m}$  и частотой столкновений  $f : \lambda = v_T / f$  [16]. Частота столкновений

$$f_{1,2} = n_2 Q_{1,2} \sqrt{v_{T1}^2 + v_{T2}^2}, \quad (12)$$

где  $n_2$  – концентрация частиц-мишеней,  $Q_{1,2}$  – сечение столкновений частиц.

Сечение столкновений нейтральных частиц определяется их радиусом, например, для столкновения атомов сечение столкновений  $Q_{aa} = \pi(r_a + r_a)^2 = 4\pi r_a^2$ . Сечение столкновений заряженных частиц определяется прицельным параметром  $b_0 = e^2 / 3kT$  (для однократно заряженных частиц) [17], например, столкновение электрона с ионом описывается сечением столкновений  $Q_{ei} = \pi b_0^2 \ln \Lambda$ , где кулоновский логарифм  $\ln \Lambda = \ln(r_D / b_0)$ ,  $r_D = \sqrt{kT_e / 8\pi e^2 n_0}$  – длина экранирования (Дебая),  $T_e$  – температура электронов [1, 18].

Ввиду того, что в приэлектродном слое температура изменяется с координатой  $z$ , частота столкновений также изменяется и определяющим может быть тот или другой тип столкновений. Поэтому результирующая частота столкновений представляет собой сумму частот столкновений разных типов:  $f_e = f_{ei} + f_{ea}$  – для электронов,  $f_i = f_{ii} + f_{ia}$  – для ионов (рассеяние ионов на электронах не учитывается ввиду малости передачи импульса).

Тогда длина свободного пробега электронов и ионов определяется следующими выражениями

$$\lambda_e = \frac{1}{n_0 Q_{ei} + n_a Q_{ea}}, \quad \lambda_i = \frac{1}{\sqrt{2}(n_0 Q_{ii} + n_a Q_{ia})}. \quad (13)$$

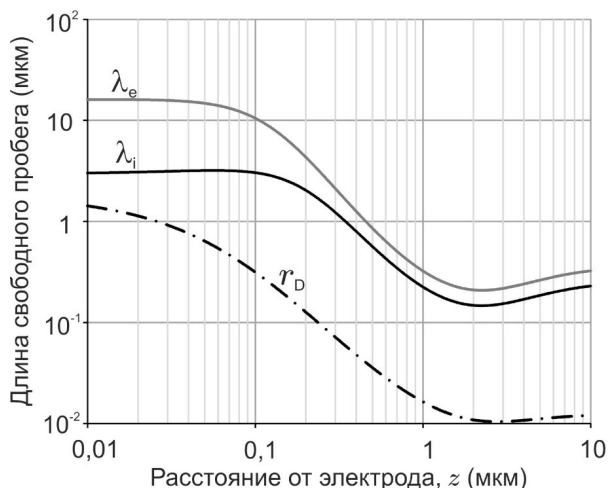
Пространственные распределения длины свободного пробега электронов и ионов представлены на рис. 3 совместно с распределением длины экранирования.

Практический интерес представляет собой дистанция, с которой электрон или ион достигнут поверхности электрода без столкновений, то есть когда  $\lambda(z) = z$ . В данном случае для электронов эта дистанция составляет  $\lambda_{e0} \cong 0.6$  мкм и для ионов –  $\lambda_{i0} \cong 0.5$  мкм.

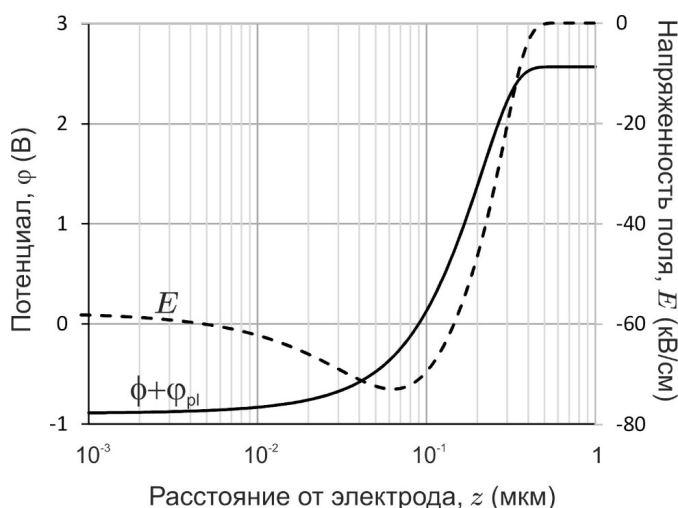
Следует обратить внимание, что длина свободного пробега электронов больше, чем длина свободного пробега ионов. Поэтому в приэлектродном слое «остывание» электронов должно отставать от уменьшения температуры ионов и атомов. Температура электронов может быть вычислена путем определения передачи энергии при столкновениях [19]

$$\frac{dT_e}{dy} = \frac{T_h - T_e}{\lambda_e}, \quad (14)$$





**Рис. 3.** Пространственное распределение длины свободного пробега ионов  $\lambda_i$ , электронов  $\lambda_e$  и длины экранирования  $r_D$



**Рис. 4.** Распределение равновесного полного потенциала и напряженности поля вдоль оси дуги

причем  $y = -z$  – координата, определяемая от границы приэлектродного слоя, где  $y = 0$  и  $T_e = T_h$ ;  $\lambda_e = \lambda_e(y)$  и  $T_h(y)$  описано уравнением (6).

Результат численного решения уравнения (14) представлен на рис.1. Это решение хорошо аппроксимируется следующей функцией

$$T_e(z) = T_h(z) + \frac{3}{2} T_w \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{i0}}\right). \quad (15)$$

**Равновесный электрический потенциал.** Пространственное распределение электрического потенциала между плоскими электродами в плазме получается решением уравнения Пуассона и представимо в эллиптических функциях Якоби [20]. Когда расстояние между электродами  $L > 8r_D$ , распределение потенциала относительно обобщенного потенциала плазмы может быть представлено в следующем виде:

$$\Phi(x) = \ln \left[ \left( \tanh \frac{x - x_0}{2} \right)^{-2 \operatorname{sgn} \Phi_w} \left( \tanh \frac{x_0 + L^* - x}{2} \right)^{-2 \operatorname{sgn} \Phi_{mp}} \right], \quad (16)$$

где  $\Phi = e\varphi / kT$  – безразмерный относительный потенциал,  $x = z / r_D$  – безразмерная координата,

$$L^* = L / r_D - \ln \left| \tanh(\Phi_w / 4) \tanh(\Phi_{mp} / 4) \right|,$$

$\Phi_w$  – безразмерный потенциал электродной проволоки (анода) с координатой  $z = 0$ ,  $\Phi_{mp}$  – безразмерный потенциал сварочной ванны (катода) с координатой  $z = L$  и температурой  $T_{mp} = 2000\text{K}$ ,  $x_0$  – значение координаты, соответствующее

щее асимптотическому приближению потенциала к бесконечно большому значению  $x_0 = \ln|\tanh(\Phi_w/4)|$ .

Распределения относительного потенциала у поверхности электродов могут быть получены из уравнения (16) в полубесконечном приближении: для электродной проволоки

$$\tanh \frac{e\varphi_w(z)}{4kT_w} = \tanh \frac{\Phi_w}{4} \exp\left(-\frac{z}{r_D}\right), \quad (17)$$

для сварочной ванны

$$\tanh \frac{e\varphi_{mp}(z)}{4kT_{mp}} = \tanh \frac{\Phi_{mp}}{4} \exp\left(\frac{z-L}{r_D}\right). \quad (18)$$

Полный потенциал является суммой  $\phi = \varphi + \phi_{pl}$ , где потенциал плазмы  $\phi_{pl}$  характеризует собой работу, которую необходимо совершить для приобретения плазмой некоторого объемного заряда [21]. Значение потенциала плазмы определяется граничными условиями [20]:

$$\phi_{pl} = -2 \frac{kT_\infty}{e} \tanh \frac{\Phi_w + \Phi_{mp}}{4}. \quad (19)$$

Равновесный относительный потенциал электрода (без тока) определяется балансом электронного и ионного потоков на поверхность электрода и в бесстолкновительной плазме представляет собой плавающий потенциал Ленгмюровского зонда с учетом термоэмиссии с поверхности электрода, которая описывается уравнением Ричардсона-Дешмана [22]:

$$j_e^{em} = \frac{4\pi m_e (kT_w)^2}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(-\frac{W_{eff}}{kT_w}\right), \quad (20)$$

где

$$\frac{4\pi m_e (kT_w)^2}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{1}{4} v_{ew} \sqrt{\frac{8kT_w}{\pi m_e}},$$

$v_{ew} = 2(m_e kT_w / 2\pi\hbar^2)^{3/2}$  – эффективная плотность состояний электрона при температуре электрода,  $W_{eff} = W - e\sqrt{eE_w}$  – работа выхода электрона  $W$  с учетом эффекта Шоттки,  $E_w$  – напряженность поля у поверхности анода.

Плотность потока электронов из плазмы через бесстолкновительный слой:

$$j_e^{ad} = \frac{1}{4} n_{0pl} \sqrt{\frac{8kT_{epl}}{\pi m_e}} \exp \frac{e\varphi_{w0}}{kT_w}, \quad (21)$$

и плотность потока ионов через отрицательный барьер:

$$j_i^{ad} = \frac{1}{4} n_{0pl} v_B = \frac{1}{4} n_{0pl} \sqrt{\frac{k(T_{ipl} + T_{epl})}{m_i}}, \quad (22)$$

где  $v_B$  – скорость Бома [23];  $n_{0pl}$  – невозмущенная концентрация,  $T_{epl} \sim 8500$  К и  $T_{ipl} \sim 6000$  К – температура электронов и ионов в квазинейтральной плазме [5], вне бесстолкновительного слоя, на дистанции  $\lambda_{e0}$  от электрода. Ионным потоком с поверхности электрода  $(j_{0Fe} / m_i) \exp[(W - I) / kT_w]$  можно пренебречь, ввиду его малости по сравнению с другими.

Баланс указанных потоков определяет равновесный потенциальный барьер в плазме у поверхности электрода

$$e\phi_{w0} = kT_w \ln \left[ \sqrt{\frac{\pi m_e}{8m_i} \left( 1 + \frac{T_{ipl}}{T_{epl}} \right)} + \frac{v_{ew}}{n_{0pl}} \sqrt{\frac{T_w}{T_{epl}}} \exp\left(-\frac{W_{eff}}{kT_w}\right) \right]. \quad (23)$$

Пространственное распределение полного равновесного потенциала  $\phi(z) = \phi(z) + \phi_{pl}$  представлено на рис.4 вместе с распределением напряженности поля, которая определяется выражением

$$E = 2 \frac{kT}{er_D} \sinh \frac{\Phi}{2}. \quad (24)$$

Представленные на рис.4 распределения вычислены для плазмы без тока и качественно совпадают с результатами моделирования [2] для случая малых токов.

Как следует из представленных результатов, область пространственного заряда, которая определяется ненулевым полем, не превышает длины свободного пробега носителей заряда. Это означает, что неравновесная концентрация электронов и ионов существует только в бесстолкновительном слое у поверхности электрода. За пределами этого слоя  $n_e \sim n_i$ , то есть плазма остается квазинейтральной.

**Распределение потенциала вдоль оси дуги при протекании тока.** При протекании тока падение напряжения на дуге  $U_c$  может быть представлено в виде суммы падения напряжения на аноде  $\delta U_w$ , на столбе дуги  $\delta U_{arc}$  и на катоде  $\delta U_{mp}$ :  $U_c = \delta U_w + \delta U_{arc} + \delta U_{mp}$ . В представленном рассмотрении  $U_c$  и ток дуги  $I_c$  положительны, когда ток направлен от электродной проволоки к сварочной ванне, то есть когда электродная проволока является анодом.

Для тока через столб дуги справедлив закон Ома

$$I_c = S_{arc} \sigma_{arc} E_{arc}, \quad (25)$$

где  $S_{arc} = \pi d_{arc}^2 / 4$ ,  $d_{arc}$  – средний диаметр столба дуги,  $\sigma_{arc}$  – средняя проводимость области ЛТР:

$$\sigma_{arc} = \frac{e^2}{m_e (Q_{ei} + Q_{ea}) v_{Te}} + \frac{e^2}{m_i (Q_{ii} + Q_{ia}) v_{Ti}}, \quad (26)$$

$v_{Te(i)} = \sqrt{8k_B T_\infty / \pi m_{e(i)}}$  – тепловая скорость в области ЛТР,  $E_{arc}$  – напряженность поля, которая определяется падением напряжения на столбе дуги  $E_{arc} = \delta U_{arc} / L$ .

Тогда, падение напряжения на столбе дуги равно

$$\delta U_{arc} = \frac{I_c L}{S_{arc} \sigma_{arc}}. \quad (27)$$

Ток через поверхность электродной проволоки равен сумме тока эмиссии и токов электронов и ионов через бесстолкновительный слой:

$$I_c = I_w^{em} + I_{ew} + I_{iw}, \quad (28)$$

где ток эмиссии

$$I_w^{em} = \frac{S_w v_{ew}}{4} \sqrt{\frac{8kT_w}{\pi m_e}} \exp \frac{-W + e\sqrt{eE_w}}{kT_w}, \quad (29)$$

$S_w = \pi d_w^2 / 4$ ,  $d_w$  – диаметр анодного (при отрицательном токе – катодного) пятна; ток электронов

$$I_{ew} = \frac{eS_w n_{0pl}}{4} \sqrt{\frac{8kT_{epl}}{\pi m_e}} \times \begin{cases} 1, & \Phi_w \geq 0 \\ \exp \Phi_w, & \Phi_w < 0 \end{cases}; \quad (30)$$

ТОКИОНОВ

$$I_{iw} = \frac{eS_w n_{0pl}}{4} \times \begin{cases} \sqrt{\frac{8kT_{ipl}}{\pi m_i}} \exp(-\Phi_w), & \Phi_w > 0 \\ \sqrt{\frac{k(T_{ipl} + T_{epl})}{m_i}}, & \Phi_w \leq 0 \end{cases}; \quad (31)$$

$\Phi_w$  – безразмерный потенциал электродной проволоки,

$$\Phi_w = \frac{e}{k_B T_w} (\phi_{w0} + \delta U_w). \quad (32)$$

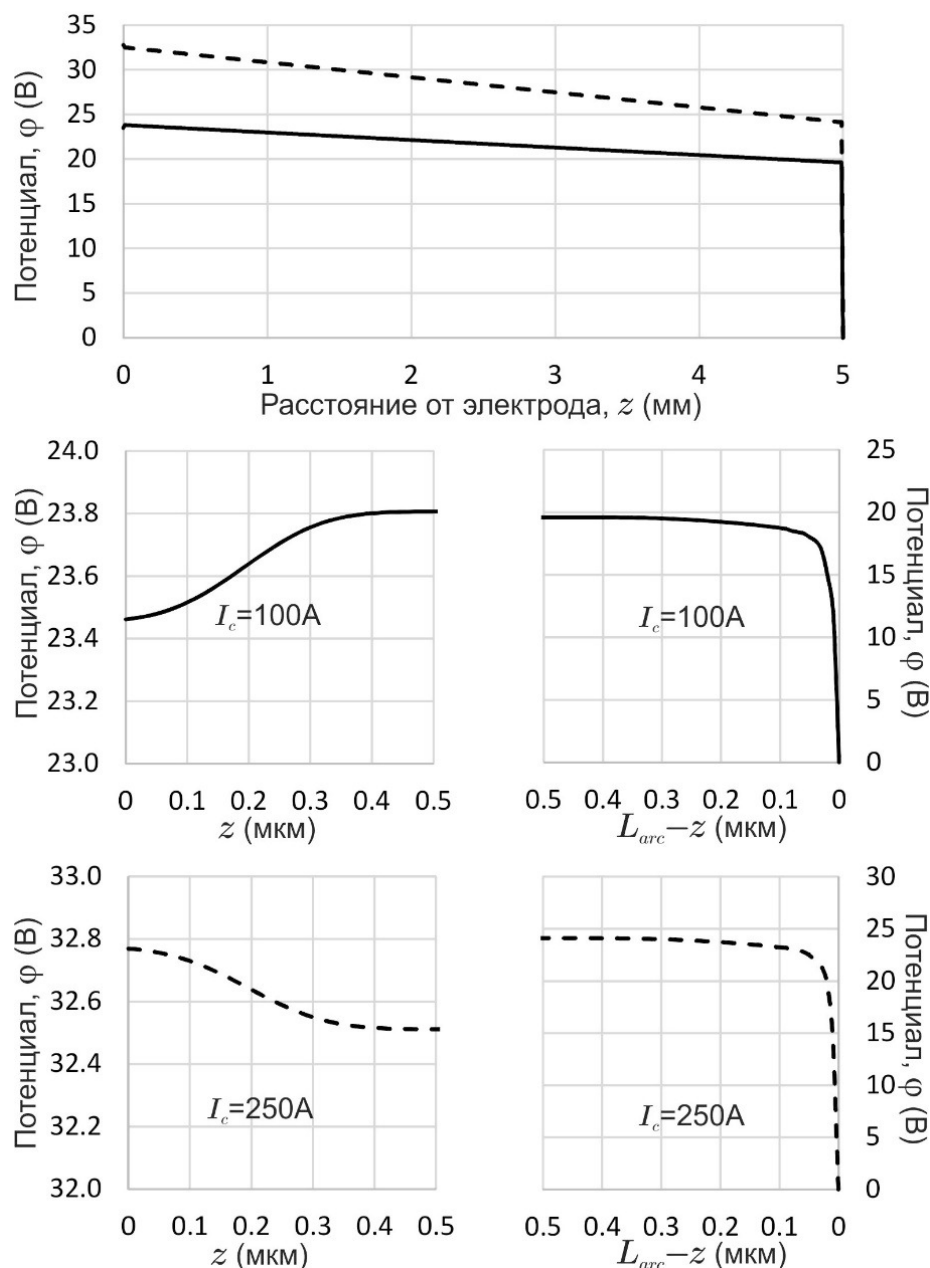
При любом направлении тока два выражения из (29) – (31) зависят от падения напряжения на электроде  $\delta U_w$ . Зависимость эмиссионного тока определена эффектом Шоттки, который зависит от поля

$$E_w = 2 \frac{kT_w}{er_D} \sinh \frac{e(\phi_{w0} + \delta U_w)}{2kT_w}.$$

Поэтому, уравнение (28) позволяет определить падение напряжения на электроде как функцию тока дуги:  $\delta U_w(I_c)$ .

Ток через сварочную ванну

$$I_c = I_{mp}^{em} + I_{emp} + I_{imp}, \quad (33)$$



**Рис. 5.** Распределение потенциала для тока 100А (сплошные кривые) и 250А (пунктир)

где компоненты тока определены также, как (29) – (31), но с другими параметрами, в частности, площадь электрода  $S_{mp} = \pi d_{mp}^2 / 4$ ,  $d_{mp}$  – диаметр катодного (при отрицательном токе – анодного) пятна на свариваемой поверхности,  $T_{mp}$  вместо  $T_w$  и потенциал поверхности

$$\Phi_{mp} = \frac{e}{kT_{mp}} (\phi_{mp0} - \delta U_{mp}), \quad (34)$$

где  $\phi_{mp0}$  – равновесный потенциальный барьер у сварочной ванны (в отсутствие тока), который определяется уравнением (23), но с температурой  $T_{mp} = 2000K$ .

Тогда, уравнение (33) позволяет определить падение напряжения на сварочной ванне как функцию тока дуги:  $\delta U_{mp}(I_c)$ .

Распределение полного потенциала равно

$$\phi(z) = \phi_{pl}(z) + \phi_w(z) + \phi_{mp}(z),$$

где распределения потенциалов у поверхности электродов определяются выражениями (17) и (18) с учетом (32) и (34) и потенциал плазмы определяется выражением

$$\phi_{pl}(z) = U_c - \phi_{w0} - \delta U_w - \frac{\delta U_{arc}}{L} z.$$

Распределение потенциала по оси дуги между электродной проволокой и сварочной ванной представлено на рис.5 для двух значений тока  $I_c = 100$  А и  $I_c = 250$  А. Использовались следующие параметры дуги: размер анодного пятна  $d_w = 0.8$  мм, диаметр столба дуги  $d_{arc} = 5$  мм, размер катодного пятна  $d_{mp} = 6$  мм, длина дуги  $L = 5$  мм,  $T_w = 3000$  К;  $T_{mp} = 2000$  К;  $T_\infty = 15000$  К.

**Выводы.** Как следует из расчетов, основное падение напряжения происходит на слое плазмы у поверхности катода, что обусловлено необходимостью поддерживать большую напряженность поля для эффективной эмиссии электронов, которая обеспечивает ток дуги. У поверхности анода потенциальный барьер остается отрицательным при малых токах. Только значительное увеличение тока приводит к возникновению положительного барьера.

#### Литература:

1. *Benilov M.S.* Understanding and modelling plasma-electrode interaction in high-pressure arc discharge: a review. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2008. – V.41. – P.144001.
2. *Almeida N.A., Benilov M.S. and Naidis G.V.* Unified modelling of near-cathode plasma layers in high-pressure arc discharge. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2008. – V.41. – P.245201.
3. *Schnick M., Fuessel U., Hertel M., Haessler M., Spille-Kohoff A. and Murphy A. B.* Modelling of gas–metal arc welding taking into account metal vapour. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2010. – V.43. – P.434008.
4. *Semenov I.L., Krivtsun I.V. and Reigen U.* Numerical study of the anode boundary layer in atmospheric pressure arc discharge. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2016. – V.49. – P.105204.
5. *Baeva M., Benilov M.S., Almeida N.A. and Uhrlandt D.* Novel non-equilibrium modelling of DC electric arc in argon. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2016. – V.49. – P.245205.
6. *Khrabry A., Kaganovich I., Nemchinsky V., Khodak A.* Investigation of the short argon arc with hot anode. II: Analytical model. // *Phys. Plasmas.* – 2018. – V.25. – P.013522.

7. *Кривцун И.В.* Анодные процессы в сварочных дугах. // Автоматическая сварка. – 2018. - №11-12. – С.103-117.
8. *Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Oprya M.V., Shvets O.I., Ennan A.A.* Nonequilibrium ionization of welding fume plasmas; Effect of potassium additional agent on the particle formation. // J. Aerosol Sci. – 2017. – V.113. – P.178-188.
9. *Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Oprya M.V., Ennan A.A.* Effects of shielding gas temperature and flow rate on the welding fume particle size distribution. // J. Aerosol Sci. – 2017. – V.114. – P.55-61.
10. *Langmuir I.* The interaction of electron and positive ion space charges in cathode sheaths. // Phys. Rev. – 1929. – V.33. – P.954-989.
11. *Fan H.G. and Kovacevic R.* A unified model of transport phenomena in gas metal arc welding including electrode, arc plasma and molten pool. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2004. – V.37. – P.2531-2544.
12. *Murphy A.B.* The effects of metal vapour in arc welding. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – V.43. – P.434001.
13. *Куммель Ч.* Статистическая термодинамика. – М.: Наука, 1977. – 336 с.
14. *Högstörms U.* Review of some basic characteristics of the atmospheric surface layer. // Boundary-Layer Metrology. – 1996. – V.78. – P.215-246.
15. *Valensi F., Pellerin S., Boutaghane A., Dzierzega K., Zelinska S., Pellerin N. and Briand F.* Plasma diagnostics in gas metal arc welding by optical emission spectroscopy. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – V.43. – P.434002.
16. *Мутчнер М., Кругер Ч.* Частично ионизованные газы. – М.: Мир, 1976. – 496 с.
17. *Smirnov B.M.* Kinetics of electrons in gases and condensed system. // Physics-Uspekhi – 2002. – V.45. – P.1251-1286.
18. *Colombo V., Ghedini E. and Sanibondi P.* Two-temperature thermodynamic and transport properties of carbon-oxygen plasmas. // Plasma Sources Sci. Technol. – 2011. – V.20. – P.035003.
19. *Goldston R.J. and Rutherford P.H.* Introduction to Plasma Physics. – Bristol: IOP Publishing, 1995. – 486 p.
20. *Vishnyakov V.I. and Dragan G.S.* 2005 Electrostatic interaction of charged planes in the thermal collision plasma: Detailed investigation and comparison with experiment. // Phys. Rev. E. – 2005. – V.71. – P.016411.
21. *Vishnyakov V.I., Dragan G.S. and Evtuhov V.M.* 2007 Nonlinear Poisson-Boltzmann equation in spherical symmetry. // Phys. Rev. E. – 2007. – V.76. – P.036402.
22. *Fortov V.E., Khrapak A.G., Khrapak S.A., Molotkov V.I. and Petrov O.F.* Dusty plasmas. // Physics-Uspekhi. – 2004. – V.47. – P.447-492.
23. *Riemann K.-U.* The Bohm criterion and sheath formation. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1991. – V.24. – P.493-518.

**Вишняков В. І., Дараков Д. С., Эннан А. А.-А.**  
**Розподіл потенціалу в дугі при зварюванні електродом, який**  
**плавиться, в захисному газі**

АНОТАЦІЯ

*Запропонована одномірна модель електричної дуги в захисному газі, використовуваної для МИГ/МАГ зварювання. У цьому випадку встановлюється дуга зворотної полярності, коли електродний дріт знаходиться під позитивним потенціалом, тобто є анодом. Відповідно, зварювана поверхня (зварювальний ванна) є катодом, який забезпечує струм дуги за рахунок емісії електронів. В результаті плавлення електродного дроту утворюються краплі металу, потік яких, спрямований до зварювальної ванні, забезпечує процес зварювання.*

*У розглянутій моделі прийняті наступні значення температури: температура анода 3000К, температура стовпа дуги 15000К і температура катода 2000К. Випаровування анода ініціює потік атомів заліза (домішки не розглядаються), який змішується з потоком захисного газу. Ця суміш заповнює стовп дуги і за рахунок іонізації додає вільні електрони, додатково до емітованими катодом, що збільшує провідність стовпа дуги.*

*Стовп дуги розглядається в наближенні локальної термодинамічної рівноваги. Іонізаційна рівновага плазми в стовпі дуги розраховується в рамках моделі Саха. У поверхні анода і катода формується шар нерівноважної плазми за рахунок градієнта температури. З огляду на різниці в довжині вільного пробігу електронів та іонів зміна їх температури в приелектродному шарі різна - важка компонента (іони і атоми) остигає швидше, ніж електронний газ. Тому в цьому шарі слід розрізняти температуру важкої компоненти і температуру електронів.*

*Довжина вільного пробігу носіїв заряду визначає шар беззіткненої плазми на поверхні електродів, де теплообмін між електродом і плазмою описується передачею тепла зарядженими частинками крізь беззіткнений шар. У поверхні електродів формується область просторового заряду, розмір якої менше довжини вільного пробігу носіїв заряду, тобто основне падіння напруги відбувається в беззіткненій плазмі і описується відповідними рівняннями.*

*У статті наведено розраховані просторові розподілу уздовж осі дуги температури електронів та іонів, концентрацій атомів заліза і захисного газу, необуреній концентрації носіїв заряду, довжини вільного пробігу електронів та іонів, рівноважного потенціалу і поля для області плазми у поверхні анода. Побудовано розподілу потенціалу вздовж осі дуги для різних значень струму дуги.*

**Ключові слова:** зварювальний аерозоль, плазма, електрична дуга, розподіл потенціалу.

**Vishnyakov V. I., Darakov D. S., Ennan A. A.-A.**  
**Potential distribution in the arc during gas metal arc welding with**  
**consumable electrode**

SUMMARY

*A one-dimensional model of an electric arc in shielding gas used for MIG / MAG welding is proposed. In this case, an arc of reverse polarity is established, when the electrode wire is at a positive potential, that is, it is an anode. Accordingly, the welded surface (molten pool) is the cathode, which provides the arc current due to the emission of electrons. As a result of melting the electrode wire, drops of metal are formed, the flow of which, directed to the molten pool, ensures the welding process.*



*In the considered model, the following temperatures are taken: anode temperature 3000K, arc temperature 15000K and cathode temperature 2000K. The evaporation of the anode initiates a stream of iron atoms (impurities are not considered), which is mixed with a stream of protective gas. This mixture fills the arc column and, due to ionization, adds free electrons, in addition to the emitted cathode, which increases the conductivity of the arc column.*

*The arc column is considered in the approximation of local thermodynamic equilibrium. The ionization equilibrium of the plasma in the arc column is calculated using the Saha model. At the surface of the anode and cathode, a layer of non-equilibrium plasma is formed due to the temperature gradient. Due to the difference in the free path of electrons and ions, the change in their temperature in the near-electrode layer is different - the heavy component (ions and atoms) cools faster than the electron gas. Therefore, in this layer it is necessary to distinguish the temperature of the heavy component and the temperature of the electrons.*

*The free path of charge carriers determines the layer of a collisionless plasma at the surface of the electrodes, where the heat exchange between the electrode and the plasma is described by the transfer of heat by charged particles through the collisionless layer. A space charge region is formed at the surface of the electrodes, the size of which is less than the mean free path of charge carriers, that is, the main voltage drop occurs in a collisionless plasma and is described by the corresponding equations.*

*The article presents the calculated spatial distributions along the arc axis of the temperature of electrons and ions, the concentrations of iron and protective gas atoms, the unperturbed concentration of charge carriers, the mean free path of electrons and ions, the equilibrium potential and field for the plasma region near the anode surface. The potential distributions along the arc axis for different values of the arc current are plotted.*

**Keywords:** *welding aerosol, plasma, electric arc, potential distribution.*

**Дойков Д. Н.**

*Одесский национальный морской университет*

## **Формирование и эволюция частиц конденсированной дисперсной фазы в поле жестких излучений**

*В настоящей работе рассмотрены макроскопические характеристики низкотемпературной плазмы (НТП), связанные с образованием и эволюцией конденсированной дисперсной фазой (КДФ) в присутствии равномерно объемно распределенных протон-избыточных радиоактивных изотопов. Отдельно описана структура поля жестких излучений с ранее полученными функциями источников  $S(E)$  и распределения электронов по энергиям  $f(E)$ . НТП с КДФ расширяется в вакуум в адиабатическом режиме, поэтому для решения уравнений движения газа использовался метод размерности и подобия Седова для задачи о точечном взрыве и дальнейшем расширении газа в вакуум. В рамках данного метода использованы полуэмпирические безразмерные показатели степеней при искомым термодинамических параметрах. Начало формирования КДФ фиксировано по регистрации момента возникновения наблюдаемых ИК-избытков в расширяющемся газе. Показаны особенности процессов нуклеации, состоящие в том, что в качестве мономеров, участвующих в конденсации представлены двух-трехатомные молекулы на основе кремния и углерода, а затравкой могут быть ионизованные макромолекулярные комплексы. В уравнениях равновесной и неравновесной нуклеации и дальнейшего роста частиц КДФ были учтены последствия наличия поля жестких излучений  $S(E)$ . Показано, что вызываемая ими фото-эмиссия с поверхности ядер конденсации формирует положительный заряд и, как следствие, поверхностный потенциал, достигающий до 100 В. Получены соотношения для вероятности и коэффициента налипания положительно заряженных и нейтральных молекулярных ионов, участвующих в конденсации. Полученные результаты использованы для определения эволюции функции распределения частиц по размерам  $N(a)$  КДФ в НТП и сравнения ее с  $N(a) = N_0 a^{-3.5}$ , полученной с помощью изучения околоземного космического пространства. Показано, что в сильно разреженной НТП обратный поток заряженных частиц в виде электронов и положительно заряженных молекулярных ионов в поле жестких излучений не компенсирует выходящий поток фотоэлектронов. В этом случае для левого крыла  $N(a)$  – малых частиц, существует нижний предел размеров  $a_{\min} \sim 10 \text{ \AA}$ , при котором наступает их разрушение за счет кулоновских сил. Крыло функции  $N(a)$ , соответствующей большим размерам, ограничено значениями порядка  $a_{\min} \sim 10^3 \text{ \AA}$ . Предложено, что в расширяющемся газе такое ограничение вызвано истощением содержаний соответствующих мономеров в единице объема.*

**Ключевые слова:** конденсированная дисперсная фаза, низкотемпературная плазма, поверхностный потенциал, взрывные оболочки.

**Введение.** Радиоактивный распад в разреженной НТП с КДФ является источником энергии, создающим нетепловое поле излучений и, как следствие, эмиссионные спектры. Эксперименты с такими средами показали наличие значительной доли квантов, образованных каскадными переходами на К-вакансии атомов. В результате каскадных переходов на К-вакансию одновременно наблюдается сброс с атомов Оже-электронов в окружающую среду [4]. Как след-

ствие имеем функцию распределения электронов -  $f(E)$  по энергиям с двумя максимумами. Это низкоэнергетический максвелловский и высокоэнергетичный – Оже-максимум. Наличие Оже-максимума в  $f(E)$  и фотонов жестких излучений в НТП с КДФ приводит к тому, что «охлажденный» до низких температур газ, формирует собственную нетепловую эмиссию. Причем собственное излучение НТП с КДФ разделяется на нетепловое излучение самой НТП и излучение КДФ. Составляющая энергии излучения рассматриваемого газопылевого ансамбля в красной и ИК-частях спектра в подавляющем числе практически важных экспериментов приписывается КДФ. Разность интегральных потоков, создаваемых НТП без КДФ и с КДФ в приближении локального термодинамического равновесия назовем в ИК-эксцессом. Если в изучаемых процессах разрешение по времени высокочувствительных по монохроматическим потокам спектроскопических приборов заметно выше, то начальный момент формирования ИК-эксцесса в собственном излучении НТП в качестве первого приближения можно считать началом образования КДФ. Собственное излучение КДФ определяется совокупностью двух основных факторов – распределением частиц КДФ по размерам  $N(a,t)$  и физико-химической их структурой. Характерные эмиссионные полосы в ИК-диапазоне спектров НТП с КДФ позволяют осуществлять сужение выбора конкретных частиц. В результате получаем возможность зондирования образования и эволюции КДФ в НТП с помощью нового метода дистанционного спектроскопического анализа термодинамического состояния газовой фракции среды, расширяющейся в вакуум. Момент стабилизации излучающих свойств КДФ (их ИК-эксцессов) в свою очередь показывает остановку эволюции - стабилизацию  $N(a)$ . Наличие конечного стабилизированного распределения  $N(a)$  позволяет нам сформулировать новую задачу – формирования и эволюции КДФ в НТП в поле жестких излучений, возникающих во всем объеме рассматриваемой физической системы в результате распада протон-избыточных нестабильных ядер. В настоящей работе предложен метод, позволяющий изучать физическое состояние КДФ с помощью учета комбинированного самосогласованного воздействия на частицы КДФ быстрых окружающих Оже-электронов и жестких излучений и обратно – частиц КДФ на окружающую среду – НТП. Также определено влияние на образование КДФ фотоэлектронной эмиссии с поверхности КДФ в НТП.

**1. Особенности образования КДФ в НТП при резком расширении в вакуум.** Рассматриваемые процессы резкого (взрывного) выделения энергии, сопровождаются специфичным расширением газа в вакуум или в среду с заметно меньшей плотностью. Вне зависимости от масштаба явления и граничных параметров процесса формирование КДФ происходит на относительно коротких интервалах, когда степень пресыщения и концентрация соответствующего мономера достаточна для старта процессов нуклеации и дальнейшего роста КДФ. В решаемой нами задаче рост размеров КДФ в таких средах ограничен уменьшением потоков мономера и воздействием внешних факторов, в виде жестких излучений вследствие радиоактивного распада. Чтобы описывать количественную картину образования КДФ в адиабатической фазе разлета продук-

тов взрывного горения удобно и физически обосновано использование автоматического приближения Седова. С помощью этого приближения хорошо изучен широкий класс явлений в атмосфере Земли, околоземном космическом пространстве и в астрофизических объектах. При этом между термодинамическими параметрами разлетающегося газа наблюдался степенной характер связи, а решение уравнений газовой динамики методом Седова приводят к достаточно простым соотношениям, включающим безразмерные показатели степеней, определяемыми из экспериментов. При решении задачи необходимо из предварительных экспериментов оценить шаг изменения по времени, по координате состояния расширяющейся в условный вакуум системы. Для этого в начале вычислить для граничных значений процесса сопоставленные характерными релаксационные времена процессов, приводящими к образованию и эволюции КДФ. Минимальное из обозначенных релаксационных времен обозначим через  $\tau_{\min}$ . Тогда шаг по времени составит  $t_0$ ,  $t_0 \ll \tau_{\min}$ . Без принятия других предположений, кроме сферичности взрыва и адиабатического характера расширения обозначим плотность -  $\rho(M_r, t_0)$  и среднюю термодинамическую температуру газа -  $T(M_r, t_0)$  в зависимости от массовой переменной -  $M_r$ , обычно равной начальной массе вещества и шагу по времени  $t_0$ . Тогда справедливы следующие соотношения для истекающего в вакуум газа.

$$\begin{cases} \rho(M_r, t) = \rho(M_r, t_0) \left(\frac{t}{t_0}\right)^{-3} \\ T(M_r, t) = T(M_r, t_0) \left(\frac{t}{t_0}\right)^{3(1-\gamma)} \end{cases} \quad (1)$$

Из системы уравнений (1) получаем монотонное уменьшение величин  $\rho(M_r, t)$  и  $T(M_r, t_0)$ . Выбор шага интегрирования по времени –  $t_0$  будет обсужден ниже и для большинства задач связан с необходимостью правильного учета кинетики образования КДФ. В большинстве изученных авторами задач взрывного расширения газа в вакуум период эффективного образования КДФ намного меньше, чем характерное время полного процесса разлета  $\tau_{ch}$ ,  $\frac{\tau_{\min}}{\tau_{ch}} \approx \frac{1}{30}$ ,  $\gamma \approx$

1.25 – 1.30. Поэтому время срабатывания физических приборов (время рабочей экспозиции спектроскопического оборудования) должно быть много меньшим основных релаксационных процессов образования КДФ. В масштабе рассматриваемых времен процесс активной конденсации проходит практически мгновенно. НТП с КДФ можно принимать как систему, в которой распределение частиц по размерам –  $N(a)$  возникло мгновенно. В настоящей работе показано, что наличие поля жестких излучений заметно влияют на процессы образования КДФ в НТП и формируют специфические распределения  $N(a)$ . В настоящей статье движение ударных волн не рассматривалось. Это связано с тем, что в адиабатической фазе движения продуктов взрыва они уже прошли через расширяющуюся оболочку и движутся дальше по разряженной среде со скоростью

в среднем на 1/3 большей скорости движения оболочки. Многочисленные наземные и космические эксперименты позволили полу эмпирически оценить показатели степеней в системе уравнений (1). Метод размерностей и подобия Седова в начальный период планирования исследований является порой единственным способом описания физических процессов и оценки входящих в них параметров.

**2. Формирование КДФ в НТП без поля жестких излучений. Образование ядер конденсации.** Расширяющийся в разреженную среду газ после резкого выделения энергии проходит стадию, когда парциальное давление насыщающих паров мономера становится выше давления насыщающих паров. При этом решение системы уравнений (1) дает нам температуры в наблюдаемой начальной (взрывной) фазе несколько тысяч до сотни градусов Кельвина – в конечной фазе. По многочисленным замерам конечных распределений  $N(a)$ , был сделан вывод о том, что образование твердых частиц КДФ происходит непосредственно из двухатомных молекул газа. Данное обстоятельство подчеркнуто в работе [5], где показано, что мономерами в рассматриваемых конденсационных процессах являются двухатомные молекулы. В такой среде затравочными ядрами конденсации являлись положительные ионы двух-, реже трех атомных молекул. Основным источником ионизации молекул является рекомбинационное излучение, порождающие УФ-кванты. Хронологические измерения, установленные космическими экспериментами, показали, что на финальном этапе рекомбинации взрывного расширения газа как раз и происходит интенсивное образование КДФ. Для этого необходима фиксация начала резкого формирования ИК-избытков. Будем искать решение задачи на образование КДФ в несколько этапов. На первом рассмотрим образование ядер конденсации – нуклеацию. В отличие от конденсации, проходящей при нормальных условиях [1, 2] в рассматриваемом сильно разреженном газе, образование КДФ в НТП сопровождается формированием затравки и нарастанием размеров частиц посредством налипания условных мономеров в виде двухатомных молекул. Химический состав смеси таков, что основу ядра КДФ составляют двухатомные молекулы с содержанием углерода (карбиды) и кремния (силикаты). Как было отмечено ранее в НТП начало конденсации регистрируется в момент появления, регистрируемого спектроскопическими приборами ИК-избытков, формируемых КДФ. Конец конденсации будем фиксировать в момент заметного уменьшения концентрации мономеров из системы уравнений (1), приводящий к стабилизации эмиссионных спектров излучения от КДФ.

**3. Классическая теория равновесной нуклеации.** Начнем рассмотрение с теории равновесной конденсации, а именно равновесной скорости нуклеации частиц КДФ  $j$ -го сорта -  $J_j^s(t)$  в единицу времени в единице объема [5].

$$J_j^s(t) = \alpha_{sj} \Omega_j \left( \frac{2\sigma_i}{\pi m_{1j}} \right)^{1/2} \cdot \left( \frac{T}{T_d} \right)^{1/2} \Pi_j l_j \exp \left[ -\frac{4}{27} \frac{\mu_j^3}{(\ln \ln S_j)^2} \right]. \quad (2)$$

Здесь:  $\alpha_{S_j}$  – вероятность налипания  $k$ -го кластера на частицу (в работе [5] полагается  $\alpha_{S_j} = 1$ , в нашей работе нет);  $\Omega_j$  – объем конденсированного мономера;  $\sigma_i$  – его поверхностная энергия;  $P_j$  – функция, зависящая от парциального давления газа  $P_j = 1$ ;  $\mu_j$  – безразмерный энергетический барьер нуклеации, вычисленный по формуле:  $\mu_j = \frac{4\pi a_{0j}^2 \sigma_j}{kT_d}$ , где  $a_{0j} = \left(\frac{3\Omega_j}{4\pi}\right)^{1/3}$  – средний молярный размер,  $k$  – константа Больцмана. Мера пересыщения  $S_j$  для химических реакций конденсации задается соотношением:

$$\ln S_j = -\frac{\Delta G_j^o}{kT_d} + \sum_i \nu_{ij} \ln P_{ij},$$

где  $P_{ij}$  – парциальное давление газа;  $\nu_{ij}$  – знак, означающий «+» для реактантов, «-» для их продуктов,  $T_d$  – собственная температура частиц КДФ,  $S_j$  – степень перенасыщения мономера сорта  $j$ .

Для силикатов, образующихся при взрывном расширении газа в условиях, благоприятных для осуществления равновесной гетерогенной нуклеации, справедливо соотношение Авраами [7]:

$$J_j^s(t) = \gamma \frac{2\pi}{\Omega} \sqrt{\frac{\sigma}{kT_d}} \frac{D}{\Omega^{2/3}} \exp\left[-\frac{16\pi}{3kT_d} \frac{\sigma^3}{\Delta G_v^2}\right], \quad (3)$$

$$\frac{da_j}{dt} = \delta \frac{D}{\sqrt[3]{\Omega}} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_v}{kT_d}\right)\right], \quad (4)$$

$$D = D_0 \exp\exp\left(-\frac{E_a}{kT_d}\right), \quad (5)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии.

Для интересующих нас параметров расширяющегося в разреженную среду газа в работе [5] приведены необходимые для дальнейших расчетов значения констант:

$$\ln(\gamma \delta^3)^{\frac{1}{3}} D_0 = 1.176 \cdot 10^2 \text{ (см}^2 \text{ с}^{-1}\text{)}, \quad \frac{E_0}{k} = 1.501 \cdot 10^5 \text{ К}, \quad \frac{\sigma}{\Omega^{\frac{2}{3}}} = 5,025 \cdot 10^2 \text{ (ерг} \cdot \text{см}^{-2}\text{)},$$

$$\frac{\Delta G_v}{k} = 1.272 \cdot 10^4 \left(1 - \frac{T}{1830 \text{ К}}\right) \text{ К}, \quad \Omega = 5.326 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$$

Значение 1830 К соответствует температуре кристаллизации кремния.

Для экспериментального изучения физических свойств газа, находящегося в пересыщенном состоянии, рассмотрим уравнение Авраами [6, 7], дающее долю КДФ в виде силикатной фракции –  $\theta(t)$ :

$$\theta(t) = 1 - \exp\left\{-\frac{4\pi}{3} \int_0^t J(t') \left[\int_{t'}^t \frac{da_j(t'')}{dt''} dt''\right]^3 dt'\right\}. \quad (6)$$

Последнее соотношение в случае изотермического закаливания при температуре  $T_{ann}$  было упрощено [5] и представляет интерес в силу его простоты для использования при постановке экспериментов:

$$\theta(t) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_c} \right)^4 \right]. \quad (7)$$

Здесь характерное время образования твердых частиц КДФ (в частности, в случае кристаллизации) -  $\tau_c$  определяется по соотношением:

$$\tau_c = \left( \frac{1}{\gamma \delta^3} \right)^{1/4} \left( \frac{3}{2\pi^2} \right)^{1/4} \left( \frac{kT_{ann}}{\sigma} \right)^{1/8} \frac{\Omega^{2/3}}{D_0} \exp \left[ \frac{1}{kT_{ann}} \left( E_a + \frac{4\pi}{3} \frac{\sigma^3}{\Delta G_v^2} \right) \right]. \quad (8)$$

Для описания роста карбонатных частиц часто пользуются более удобными с точки зрения интерпретации результатов экспериментов соотношениями:

$$\frac{da_j}{dt} = \alpha_{sj} \Omega_j \left( \frac{kT}{2\pi m_{1j}} \right)^{1/2} C_{1j}(t). \quad (9)$$

Либо:

$$\frac{da_j}{dt} = \alpha_{sj} \left( \frac{4}{3} \pi a_{i,0}^3 \right) \sqrt{\frac{kT_{gas}}{2\pi m_i}} C_{1j}(t) \left( 1 - \frac{1}{S_i} \sqrt{\frac{T_d}{T_{gas}}} \right). \quad (10)$$

Здесь  $C_{1j}(t)$  – текущая концентрация мономеров данного сорта.

**4. Результаты расчетов и трактовка экспериментов.** Конечной целью совместных расчетов по формулам (1) и (2) является функция распределения частиц по размерам  $N(a)$  карбонатных и силикатных частиц, которая бы давала регистрируемые эмиссионные спектры. Из большого числа возможных каналов формирования частиц КДФ в НТП в формуле (2) «выживают» лишь те, для которых мономеры имеют высокие значения потенциалов диссоциации и малые – ионизации. В результате, в околоземном пространстве имеем смесь именно силикатных и карбонатных частиц с функцией распределения по размерам  $N(a) = N_0 a^{-3.5}$  в интервале размеров  $10 \text{ \AA} \leq a \leq 10^3$ . Привлечение теории неравновесной нуклеации в рассматриваемых условиях не дало существенных отличий в определяемых функциях распределения  $N(a)$  [6]. Рассмотрим возможное влияние жестких излучений на термодинамические величины, входящие в уравнение (2). К таким величинам прежде всего отнесем  $\alpha_{sj}$ ,  $S_j$ ,  $\sigma_i$  и  $\Delta G_j^o$ . В период конденсации КДФ газ расширяется в вакуум в адиабатическом режиме, резко охлаждаясь. При этом, в случае отсутствия заряда у частицы-затравки, можно положить  $\alpha_{sj} = 1$ . В температурах рассматриваемых процессов для частиц КДФ с  $T_d \ll 2000 \text{ K}$  потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия мономера с поверхностью частицы заметно выше его кинетической энергии. Соотношение между этими энергиями в случае наличия поверхностного

заряда у мономера-карбоната (двухатомной молекулы) и воздействия на затраточную частицу жесткого излучения будет рассмотрено в следующем разделе. Будет учтено наличие заряда у частиц КДФ и его влияние на коэффициент  $\alpha_{sj}$  и, как следствие, изменение скорости ее роста. Поле жестких излучений в виде функции источников  $S(E)$  и распределения электронной компоненты по энергиям в НТП с КДФ было рассчитано в работе [3]. Наличие входящего в поверхность частицы квантов высоких энергий вызывают фото эмиссию холодных пылинок, нагревая их и одновременно формируя поверхностный заряд. То есть при решении уравнений (1) – (3) учтем фото эмиссию с поверхности частиц.

**5. Фотоэмиссия твердых частиц КДФ в поле жестких излучений. Формирование заряда при нуклеации.** Отнесем к макроскопическим свойствам частиц, помещенных в поле жестких излучений, их полный заряд. Его значения формируются балансом двух потоков: потока эмитируемых электронов –  $J_{ph}$  и попадающих на их поверхность (аккрецирующих) –  $J_{ac}$ . Приобретая суммарный заряд –  $Z$ , ядро конденсации меняет характер взаимодействия с падающими на него двухатомными молекулами. В рассматриваемой нами задаче большинство двухатомных молекул, находящихся в поле  $S(E)$  имеют однократный положительный заряд либо являются нейтральными. Рассмотрим в начале взаимодействие ядер конденсации с положительными молекулярными ионами. Для этого выпишем потенциал взаимодействия  $\Phi(r)$  между относительно массивной сферической твердой частицей с зарядом  $Q$  и налетающей с зарядом –  $q$  находящимся в данный момент времени на расстоянии  $r$  от центра сферы с коэффициентом диэлектрической проницаемости –  $\epsilon$  :

$$\Phi(r) = \frac{qQ}{r} + \Phi_{im}(r), \quad (11)$$

$\Phi_{im}(r)$  – вклад от поляризованной диэлектрической сферы, согласно [1]:

$$\Phi_{im}(r) = -\frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)} \frac{q^2}{a} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{l}{(\epsilon l + l + 1)} \left(\frac{a}{r}\right)^{2l+2} \approx -\frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)} \frac{q^2 a^3}{2r^2(r^2 - a^2)}. \quad (12)$$

При  $\epsilon > 5$ , отличия в  $\Phi_{im}(r)$  между вкладами в (11) для проводящей сферой и диэлектрической сфер в виде выражений  $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$  становятся близкими к 1. Тогда уравнение (11) перепишем в виде:

$$\Phi(r) = \frac{qQ}{r} - \frac{q^2 a^3}{2r^2(r^2 - a^2)}. \quad (13)$$

Следующим этапом будет решение задачи на рассеянии одной легкой заряженной частицы в потенциальном поле другой тяжелой заряженной. Пусть прицельный параметр –  $b$ , а начальная энергия легкой заряженной частицы –  $E_0$ . Из закона сохранения энергии и момента импульса следует, что на минимальном расстоянии пролета одной частицы возле другой –  $r_{min}$  справедливо соотношение:



$$E_0 = E_0 \left( \frac{b}{r_{\min}} \right)^2 + \Phi(r_{\min}). \quad (14)$$

Введем совокупность безразмерных величин  $x = \frac{r_{\min}}{a} \beta = \frac{b}{a}$ ,  $\varepsilon = \frac{E_0 a}{q^2}$ ,  $v = \frac{Q}{q}$ . Тогда из уравнений (13) и (14) получим удобное для дальнейшего анализа соотношение:

$$f(x, \beta) = g(x); f(x, \beta) = vx - \varepsilon x^2 + \varepsilon \beta^2; g(x) = \frac{1}{2(x^2 - 1)}. \quad (15)$$

Согласно [4, 5] по анализу поведения графиков функций  $f(x, \beta)$  и  $g(x)$  было показано, что в основном интервале безразмерных параметров они параллельны, откуда следует, что  $\frac{df(x, \beta)}{dx} = \frac{dg(x)}{dx}$ . Мы получили еще одно уравнение для столкновений заряженных частиц с КДФ, а именно:

$$(2\varepsilon x - v)(x^2 - 1)^2 + x = 0. \quad (16)$$

Найденное значение  $x(\varepsilon, v)$  удобно использовать при вычислении критического значения  $r_{\min}$ , для этого в первом уравнение (15) найдем  $\beta_{\text{crit}}$  при подстановке  $x(\varepsilon, v)$  в полученное выражение вида:

$$\beta^2 = x^2 + \frac{1}{\varepsilon} \left[ \frac{1}{2(x^2 - 1)} - vx \right]. \quad (17)$$

После чего находим, что  $b_{\text{crit}} = \beta_{\text{crit}} a$  или окончательно сечение столкновений заряженных частиц:

$$\sigma_{\text{coll}} = \pi a^2 \beta^2 = \pi b_{\text{crit}}^2. \quad (18)$$

Величина  $\beta^2$  носит название редуцированного сечения столкновений заряженных частиц и обозначается в дальнейшем как  $\tilde{\sigma}(\varepsilon, v) \equiv \beta^2$ . Получив явные выражения для необходимых сечений столкновений заряженных частиц, перейдем к расчетам полного потока заряженных частиц, достигших поверхности относительно массивной частицы КДФ с зарядом  $Q$  за единицу времени  $J_i(Z)$ . Для этого предположим в первом приближении, что распределение молекулярных мономеров по скоростям (энергиям) в движущейся системе координат подчиняется распределению Максвелла.

$$J_i(Z) = n_i s_i(Z) \left( \frac{8kT}{\pi m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \pi a^2 \bar{J}(\tau, v), \quad \tau = \frac{akT}{q^2}, \quad v = \frac{Q}{q}. \quad (19)$$

и

$$\bar{J}(\tau, v) = \int_0^{\infty} x e^{-x} \tilde{\sigma}(\varepsilon = x\tau, v) dx. \quad (20)$$

Формулы (19) и (20) позволяют строго вычислить поток  $J_i(Z)$  многокомпонентной НТП. Обратный поток  $J_{ph}$  состоит в своей основе из фотоэлектронов через ту же поверхность в результате взаимодействия фотонного поля с плотностью энергии  $u_\nu$  с поверхностью зародыша КДФ. Определим  $J_{ph}$  с помощью соотношения:

$$J_{ph} = \pi a^2 \int_{\nu_{pdt}}^{\nu_{max}} Y Q_{abs}(\nu) \frac{cu_\nu}{h\nu} h\nu + \int_{\nu_{pdt}}^{\nu_{max}} \sigma_{abs}(\nu) \frac{cu_\nu}{h\nu} h\nu. \quad (21)$$

Приобретая суммарный заряд  $-Z$ , ядро конденсации меняет характер налипания частиц  $-s_i(Z)$ . Для гидрокарбонатных частиц коэффициент налипания  $s_i(Z)$  для электронов имеет вид:

$$s_i(Z) = \frac{\sigma\nu}{\left(\frac{8kT}{\pi m_i}\right)^{\frac{1}{2}} \pi a^2 \bar{J}(\tau, \nu)}. \quad (22)$$

Тогда скорость изменения размеров частиц при налипании мономеров весьма чувствительна к  $s_i(Z)$ . Подстановкой  $s_i(Z)$  из уравнения (22) в выражения для скорости роста частиц выражения для аккрецирующего потока мономеров на поверхность зародышевой частицы получим выражение:

$$\frac{da_i}{dt} = \frac{\sigma\nu}{4\pi a^2 \bar{J}(\tau_i, \xi_i)} \Omega_i n_i(t). \quad (23)$$

**6. Анализ результатов.** Расчеты, проведенные по формулам (6) и (7) показывают, что функция распределения частиц по размерам ограничивается в области больших размеров только из-за падения концентрации мономеров, а в области малых размеров из-за положительного поверхностного заряда. В разреженной НТП жесткие излучения порождают интенсивную фото эмиссию КДФ, не скомпенсированную обратным выпадением электронов. Под выходом фотоэлектронов  $Y$  будем понимать относительное число электронов, покинувших частицу КДФ после отрыва связанных, в основном К-электронов, образованных в результате атомного фотоэффекта. Как отмечалось во введении во время каскадных переходов на образованную в результате атомного фотоэффекта электронов с разрешенных, более высоких уровней. Для атомов и молекул газа наблюдается также сброс Оже-электронов с слабо связанных верхних уровней в окружающую среду. В частице КДФ следует рассматривать отдельно первичные К-электроны, образованные атомным фотоэффектом и вторичные Оже-электроны. Из закона сохранения энергии поглощенного рентгеновского, либо жесткого УФ-кванта описывается законом:

$$h\nu = \Theta_{i,s} + I_{i,s}, \quad (24)$$

$I_{i,s}$  – потенциал ионизации  $s$ -го электронного уровня  $i$ -го атома;  $\Theta_{i,s}$  сумма остаточной кинетической энергии и работы выхода электрона после его отрыва от

атомной оболочки. Беря во внимание тормозную длину электрона в твердом теле –  $l_e$  получим вероятность выхода быстрого электрона  $p_e$  за пределы поверхности твердого тела. В качестве координаты системы отсчета будем брать нормаль к его поверхности –  $z$ . Тогда  $p_e = 0.5 \cdot e^{-z/l_e}$ . Результирующий выход фотоэлектронов –  $Y(h\nu, Z, a)$  в подынтегральном выражении в формуле (21) для дальнейшего рассмотрения представим в виде соотношения:

$$Y(h\nu, Z, a) = y_2(h\nu, Z, a) \cdot \min[y_0(\Theta) y_1(a, h\nu), 1], \quad (25)$$

$$y_2(h\nu, Z, a) = E_{high}^2 (E_{high} - 3E_{low}) / (E_{high} - E_{low})^3. \quad (26)$$

Выход фотоэлектронов, порожденных окружающим частицу КДФ полем жестких излучений обозначим как  $y_0(i, s, \Theta_{i,s})$ . Параметр  $\Theta_{i,s}$  определяется как разность энергии падающего фотона и фотона соответствующего красной границе внешнего фотоэффекта твердой частицы КДФ:

$$\Theta = h\nu - h\nu_{pet} + (Z + 1)e^2 / a. \quad (27)$$

Интегрирование по падающим углам дает удобное для дальнейшего анализа соотношение:

$$\begin{aligned} y_0(i, s, \Theta_{i,s}) &= n_i \sigma_i l_e \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cos \theta d\theta \int_0^{\infty} \exp \exp \left[ -x \left( \frac{1}{l_a} + \frac{\cos \theta}{l_e} \right) \right] \frac{dx}{l_e} = \\ &= n_i \sigma_i l_e \left[ 1 - \frac{l_e}{l_a} \ln \left( 1 + \frac{l_e}{l_a} \right) \right]. \end{aligned} \quad (28)$$

Длина свободного пробега фотона –  $l_a$  в частице КДФ определяется сечением поглощения жестких квантов и концентрацией атомов в ней посредством соотношения:

$$l_a^{-1}(h\nu) = \sum_{i,s} n_i \sigma_i(h\nu) \quad (29)$$

Выпишем полуэмпирические формулы с  $l_e$  для карбонатов и силикатов, необходимые для использования формулы (25):

$$l_e(E_e, \text{карбонаты}) = \begin{cases} 10 \text{ \AA}, & E_e \leq 164 \text{ eV} \\ 4.78 \cdot 10^{-3} \text{ \AA} (E_e(\text{eV}))^{1.5}, & E_e > 164 \text{ eV} \end{cases} \quad (30)$$

$$l_e(E_e, \text{силикаты}) = \begin{cases} 10 \text{ \AA}, & E_e \leq 21 \text{ eV} \\ 3.27 \cdot 10^{-3} \text{ \AA} (E_e(\text{eV}))^{1.5}, & E_e > 21 \text{ eV} \end{cases} \quad (31)$$

В работах [6, 7] предложены общие соотношения для обоих типов частиц в широком интервале энергий:

$$l_e(E_e) \approx 300 \text{ \AA} \rho^{-0.85} \cdot E_e^{1.5}, \quad 300 \text{ eV} < E_e < 1 \text{ MeV}, \quad (32)$$

$$y_1(h\nu, a) = \left( \frac{\beta}{\alpha} \right)^2 \frac{\alpha^2 - 2\alpha + 2 - 2e^{-\alpha}}{\beta^2 - 2\beta + 2 - 2e^{-\beta}}. \quad (33)$$

где величины  $\alpha = \frac{a}{l_a} + \frac{a}{l_e}$ ,  $\beta = \frac{a}{l_e}$ .

Таким образом, подставляя полученные явные выражения для функций  $y_0(i, s, \Theta_{i,s})$ ,  $y_1(h\nu, a)$  и  $y_2(h\nu, Z, a)$  в формулу (25) вычислим значения выхода электронов с поверхности малой, зародышевой частицы КДФ –  $Y(h\nu, Z, a)$ . Учитывая низкую плотность вещества, окружающего частицы – зародыши КДФ полная продуктивность фотоэмиссии определяется соотношениями (19) – (21). Обратный поток электронов и положительно заряженных ионов не компенсируют фотоэмиссию с поверхности КДФ. Т.е. нарушение зарядового баланса приводит к повышению поверхностного потенциала и запираению потока фотоэлектронов. Если такой процесс не осуществим в результате рассматриваемого внешнего облучения, то после достижения максимального потенциала –  $\phi_{\max}$  малая частица КДФ разрушается за счет кулоновского напряжения, причем:

$$\phi_{\max} = 1.06 \cdot 10^3 V \left( \frac{S_{\max}}{10^{10} \text{ дин см}^{-2}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{a}{0.1 \mu\text{м}} \right), \quad S = \left( \frac{\phi}{a} \right)^2 / 4\pi. \quad (34)$$

Получив поверхностный кулоновский потенциал затравочной частицы вычислим сечение столкновений  $\sigma$  между положительно заряженным ионом зарядом  $q$  и энергией  $E_i$  с частицей радиусом  $a$  и потенциалом  $\phi$ :

$$\sigma = \pi\alpha^2 \begin{cases} 1 - \frac{q\phi}{E_i}, E_i > q\phi \\ 0, E_i \leq q\phi \end{cases}. \quad (35)$$

Согласно оценкам, проведенным с помощью формул (25) и (33) для зародышей конденсации с размерами до 100 нм. Потенциал частиц не превышает 80 – 100 V в зависимости от их химического состава. Рассмотрим частицы с измеренным распределением  $N(a) = N_0 a^{-3.5}$ . Его ограничение со стороны больших размеров обусловлено быстрым истощением концентрации соответствующих молекулярных мономеров  $C_{1j}(t)$  за время взрывного расширения газа –  $t$ , описанного системой уравнений (1). Вторым ограничивающим фактором является положительный заряд. Столкновения между положительно заряженной частицей КДФ с потенциалом  $\phi$  и налетающим положительно заряженным мономером приводят к изменению скорости роста частиц:

$$\frac{da}{dt} = \alpha_{s_j} \exp\left(-\frac{e\phi}{kT}\right) \left(\frac{4}{3} \pi a_{i,0}^3\right) \sqrt{\frac{kT_{gas}}{2\pi m_i}} C_{1j}(t) \left(1 - \frac{1}{S_i} \sqrt{\frac{T_d}{T_{gas}}}\right), \quad (36)$$

$$s_i(Z) = \alpha_{s_j} s_i(\phi, a) = \frac{\pi a^2 \left(1 - \frac{e\phi}{kT}\right) v}{\sqrt{\frac{8kT}{\pi m_i}} \pi a^2 \bar{J}(\tau, \nu)}. \quad (37)$$

Величина  $\alpha_{sj}$  определяется взаимодействием нейтральных частиц с нейтральными мономерами. Исследование рассеяния интенсивных потоков рентгеновского излучения на частицах с указанным  $N(a)$  показало, что вокруг источников такого излучения наблюдается на малых углах рассеяние в виде рентгеновского ореола. Такой эффект наблюдается для малых частиц приведенного выше распределения  $N(a)$ . Для определения граничных параметров при образовании КДФ рассчитаем время возврата к равновесному состоянию расширяющегося газа, описываемому системой уравнений (1) без заряженных частиц КДФ и заряженных молекулярных мономеров, затем учтем поверхностный потенциал КДФ и заряд у молекулярных мономеров. Для этого выпишем выражение для скорости неравновесной нуклеации

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{j_j(t)}{\eta_j} \right) = -\frac{1}{\tau_{*,j} \eta_j} [j_j(t) - j_j^*(t)] \quad (38)$$

$$\tau_{*,j}^{-1} = 4\pi a_{oj}^2 \alpha_{sj} \left( \frac{kT}{2\pi m_{1j}} \right)^{1/2} \cdot C_{1j}(t) \frac{(\ln S_j)^2}{\mu_j} = r_{coll,j}^{-1} \frac{(\ln S_j)^2}{\mu_j}, \quad (39)$$

$$j_j^*(t) = J_j^s(t), \quad \eta_j = \tau_{coll}^{-1} \cdot \left( \frac{a_{cj}}{a_{oj}} \right)^2, \quad r_{c,j} = \frac{2a_{oj}\mu_j}{3 \ln S_j} - \text{критический радиус } j\text{-го мономера,}$$

$\tau_{coll,j}$  – характерное время парных столкновений мономеров,  $\tau_{*,j}$  – время возврата к равновесию  $j$ -го мономера:

Условие сохранения массы при превращении мономеров в частицы в рамках рассматриваемой задачи можно представить в виде соотношения:

$$1 - \frac{C_{1j}(t)}{\tau_{1j}(t)} = 1 - Y_{1j} = \int_{t_e}^t \frac{j_j(t')}{\tau_{1j}(t')} \cdot \frac{4\pi}{3\Omega_j} r_j^3(t, t') dt', \quad (40)$$

$t_e$  – время установления равновесия, которое определяется временем снятия степени перенасыщения  $j$ -мономера –  $S_j = 1$ .  $C_{ij}$  – парциальная концентрация мономеров, участвующих в процессах нуклеации и изменении размеров частиц

КДФ.  $Y_{1j} = \frac{C_{1j}}{a_{1j}}$  – уровень истощения учитываемых в процессе конденсации мономеров в единице локального объема за счет нуклеации и изменения размеров

частиц КДФ,  $a_j(t, t')$  – текущий радиус частиц в момент измерения распределения по размерам –  $N(r)$ , при котором за время  $t'$  частицы КДФ уже могли сформироваться. Уравнение (40) дополняется еще уравнением роста частиц, которое было рассмотрено ранее (в (35)) и моментными уравнениями, применение которых оказалось удобным для планирования и осуществления многочисленных дистанционных измерений состава НТП с КДФ. После определения

$\frac{da_j}{dt}$  в (10) или  $\frac{da}{dt}$  в (35) искомые моментные уравнения запишем в виде обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{dK_j^{(i)}}{dt} = \frac{j_j(t)}{\tau_{1j}(t)} \cdot \frac{4\pi}{3\Omega_j} a_{c,j}^i + iK_j^{(i-1)} \frac{da_j}{dt} \quad (i=1,2,3), \quad (41)$$

$$\frac{dK_j^{(o)}}{dt} = \frac{j_j(t)}{\delta_{1j}(t)} \cdot \frac{4\pi}{3\Omega_j}. \quad (42)$$

Из уравнений (37) – (42) возможно получить еще три важных для интерпретации дистанционных измерений параметры КДФ с использованием моментов скоростей нуклеации компонент НТП в КДФ:

$$\frac{n_{gr,j}}{a_{1j}(t)} = \frac{K_j^{(o)}(t)}{a_{oj}^3}, \quad a_{gr,j}^3 = \frac{K_j^{(3)}(t)}{K_j^{(o)}(t)}, \quad f_j(a)da = \frac{\delta_{1j}(t)}{a_{oj}^3} \cdot \frac{dK_j^{(o)}}{dt'} dt'. \quad (43)$$

Здесь  $n_{gr,j}(t)$  – концентрация реактантов, входящих в частицу КДФ и соответствующих размеру  $a_{gr,j}(t)$ .  $f_j(a)$  – функция распределения частиц только образованных частиц  $j$ -го сорта, возникших в интервале размеров от  $a$  до  $a + da$  в интервале времени протекания нуклеации  $t'$ ,  $t' + dt'$ .

**Обсуждение результатов и выводы.** Диагностика радиоактивной НТП с КДФ состоит в возможности регистрации нетепловых излучений газа и КДФ, которые не наблюдаются в случае отсутствия распадов протон-избыточных ядер. Поле излучения  $S(E)$  сформированное взаимодействием потока жестких квантов и частиц от радиоактивных распадов вызывает атомный фотоэффект, приводящий к возникновению в атомах и молекулах каскадных переходов и образованию индуцированных излучений меньших энергий с широко выраженным ближним коротковолновым спектром. Каждый жесткий квант, попадающий в твердую частицу, образует в результате атомного фотоэффекта Оже-электроны. В этом случае под выходом электронов –  $Y(h\nu, a, Z)$  будем понимать относительное их количество, покидающих поверхность частиц в виде фотоэлектронов на один жесткий квант. Такое явление, в свою очередь повышает поверхностный потенциал КДФ до 80-100 В в зависимости от сорта рассматриваемых частиц и их размеров. Процессы нуклеации во время взрывного расширения наиболее активны в начальный момент образования ядер конденсации. Увеличение доли положительно заряженных молекулярных ионов подавляет конденсацию на положительно заряженных затравочных ядрах. Положительно заряженные двухатомные молекулы конденсируются только на поверхности нейтральных частиц. Доля частиц малых размеров уменьшается за счет нового множителя вида  $\exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right)$  при коэффициенте налипания –  $\alpha_{sj}$  и, как следствие, уменьшения скорости роста частиц. С другой стороны, малые частицы эффективней рассеивают индуцированное рентгеновское излучение и формируют диффузную составляющую  $S(E)$ . Отдельный интерес представляет случай с прохождением через рассматриваемую НТП с КДФ направленного монохроматического рентгеновского луча. Наблюдение точечных источников рентгеновского излучения астрофизического происхождения позволило обнаружить во-

круг них рассеянный рентгеновский ореол. Это явление было приписано частицам малых размеров.

### Литература:

1. Батыгин В. В., Топтыгин И. Н. Сборник задач по электродинамике. Москва. – 1970– Наука. – 304 с.
2. Дойков Д. Н., Маренков В.И., Чесноков М.Н. Эволюция размеров частиц конденсированной дисперсной фазы в низкотемпературной плазме. // Физика аеродисперсных систем. – 1987. – Вып. 31. – С.145-150.
3. Дойков Д. Н. Уточнение параметров функции распределения частиц конденсированной дисперсной фазы в низкотемпературной плазме. // Физика аеродисперсных систем. – 1988. – №. 32. – С.157-160.
4. Дойков Д. Н., Андриевский С. М., Ющенко А. В. Емісія газу і пилу в холодних середовищах із підвищеним умістом радіоактивного ізоотопу титану  $^{44}_{22}\text{Ti}$ . // Журнал фізичних досліджень. – 2018. – №. 22. – С. 2901 - 2908.
5. Hasegawa H., Kozasa T. Condensation of Dust Particles. //Progress of Theoretical Physics. Suppl. – 1988. – № 92, Ch.9. – P. 107 – 120.
6. Weingartner J. C., Draine B. T. Photoelectric Emission from Interstellar Dust: Grain Charging and Gas Heating. // Astrophysical Journal. Suppl. Ser. -2001. – V. 134. – P.263-281.
7. Weingartner J. C., Draine B. T., Barr D. K. Photoelectric Emission from Dust Grains Exposed to Extreme Ultraviolet and X-ray Radiation. // Astrophysical Journal. – 2006. – Vol. 645. – P.1188–1197.

### *Doikov D. N.*

### **Formation and evolution of particles of a condensed dispersed phase in a field of hard radiation**

#### SUMMARY

*In this paper, we represented the macroscopic characteristics of low-temperature plasma (LTP) associated with the formation and evolution of a condensed dispersed phase (CDF) in the presence of uniformly distributed proton-excess radioactive isotopes. The structure of the field of hard radiation with previously obtained functions of the sources  $S(E)$  and the distribution of electrons by the energies  $f(E)$  are described separately. Because LTP with CDF expands in vacuum in the adiabatic regime, we solved the equations of gas motion. The Sedov method of dimensionality and similarity was used for the problem of a point explosion and further expansion of gas into vacuum. In the framework of this method, semi-empirical dimensionless exponents are used with the desired thermodynamic parameters. The beginning of the formation of KDF is fixed by recording moments of occurrence of the observed IR excess in the expanding gas. The features of nucleation processes are shown with consisting in the fact that two-triatomic molecules based on silicon and carbon are presented as monomers participating in condensation, and ionized macromolecular complexes can be primed. In the equations of steady and non-steady nucleation and further growing of particles of CDF, I presented of the field of hard radiation  $S(E)$  were taken into account. It is shown that the photoemission caused by them from the surface of condensation nuclei forms a positive charge and, as a result, the surface potential reaching 100 V. Relationships for the probability and sticking coefficient of positively charged and neutral molecular ions involved in condensation are obtained. The results were used to determine the evolution of the particle size distribution*

function  $f(r)$  of a CDP in an LTP and compared it with semi-empirical size distribution  $N(a) = N_0 a^{-3.5}$  combined by studying near-Earth space. It is shown that in a strongly rarefied LTP, the reverse flow of charged particles in the form of electrons and positively charged molecular ions in the field of hard radiation does not compensate for the outgoing flow of photoelectrons. In this case, for the left wing  $f(r)$  – small particles, there is a lower limit of sizes  $a_{min} = 10 \text{ \AA}$ , at which their destruction occurs due to Coulomb forces. The right part of the function  $f(r)$  corresponding to large sizes is limited to values of the order of  $a_{min} = 10^3 \text{ \AA}$ . It has been suggested that in the expanding gas such a restriction is due to the depletion of the contents of the corresponding monomers in a unit volume.

**Key words:** condensed dispersed phase, low temperature plasma, photoemission from particles, surface potential, explosion envelopes.

Дойков Д. М.

### Формування та еволюція частинок конденсованої дисперсної фази в полі жорсткого випромінювання

#### АНОТАЦІЯ

У роботі розглянуто макроскопічні характеристики низькотемпературної плазми (НТП), пов'язані з утворенням і еволюцією конденсованої дисперсної фази (КДФ) в присутності рівномірно об'ємно розподілених протон-надлишкових радіоактивних ізотопів. Окремо описана структура поля жорстких випромінювань з раніше отриманими функціями джерел  $S(E)$  і розподілу електронів по енергіях  $f(E)$ . НТП з КДФ розширюється в вакуум в адіабатичному режимі, тому для вирішення рівнянь руху газу використовувався метод розмірності і подібності Сєдова для вирішення та проведення розрахунків в задачі про точковий вибух і подальшим розширенням газу в вакуум. В рамках даного методу використані напівемпіричні безрозмірні показники ступенів при шумових термодинамічних параметрах. Початок формування КДФ фіксоване по рестрації моменту виникнення спостережуваних ІК-надлишків у поширюююся газі. Показано особливості процесів нуклеації, що складаються в тому, що в якості мономерів, що беруть участь в конденсації представлені двох-трьохатомні молекули на основі кремнію і вуглецю, а загалі можуть бути іонізованими макромолекулярними комплексами. У рівняннях рівноважної і нерівноважної нуклеації і подальшого зростання частинок КДФ були враховані наслідки наявності поля жорстких випромінювань  $S(E)$ . Показано, як викликана ними фотоемісія з поверхні ядер конденсації формує позитивний заряд і поверхневий потенціал, який доходить до 100 В. Отримано співвідношення для вірогідності і коефіцієнта налипання позитивно заряджених і нейтральних молекулярних іонів, що беруть участь в конденсації. Отримані результати використані для визначення еволюції функції розподілу часток за розмірами  $f(r)$  КДФ в НТП і порівняння її з  $N(a) = N_0 a^{-3.5}$ , отриманої за допомогою вивчення навколоземного космічного простору. Показано, що в сильно розрідженій НТП зворотний потік заряджених частинок у вигляді електронів і позитивно заряджених молекулярних іонів в зоні жорсткого випромінювання не компенсує емітований потік фотоелектронів. В цьому випадку для лівого крила  $N(a)$  - малих частинок, існує нижня межа розмірів  $a_{min} \approx 10 \text{ \AA}$ , при якій настає їх руйнування за рахунок кулонівських сил. Крило функції  $N(a)$  відповідної великим розмірам обмежено значеннями радіусів -  $a_{min} \approx 10^3 \text{ \AA}$ . Запропоновано, що у разі розглянутого ризького розширення газу таке обмеження викликано виснаженням змістів відповідних мономерів в одиниці об'єму.

**Ключові слова.** Конденсована дисперсна фаза, низькотемпературна плазма, фотоемісія від частинок, поверхневий потенціал, вибухові оболонки.



УДК 533.9

**Колесников К. В., Иоргов А. И., Драган Г. С.**

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова  
E-mail: kiruhauho@gmail.com

### **Влияние ионизации и конденсации на распределение температуры сферического объема плазмы**

*Предложена физико-математическая модель остывания сферического объема дымовой плазмы с учетом внутренних источников и стоков. Выявлено тепловыделение плазмы при ее остывании за счет нарушения детального равновесия процессов ионизация-рекомбинация. Показана неаддитивность тепловых вкладов ионизационно-рекомбинационных процессов атомов газовой фазы и конденсации паров металла вследствие влияния фазового перехода на рекомбинацию ионов. Рассчитаны температурные профили плазменной среды с учетом протекающих процессов ионизации, рекомбинации и конденсации паров металла.*

**Ключевые слова:** дымовая плазма, тепловой баланс, рекомбинация, конденсация.

**Введение.** Дымовая плазма, которая образуется в продуктах сгорания металлизированных композиций или дуговом разряде характеризуется многообразием неравновесных процессов таких, как конденсация и испарение, ионизация и рекомбинация, излучение и поглощение, а также горение металлических частиц на поверхности или в газовой фазе. Эти процессы играют важную роль при теплообмене, как внутри образующейся плазмы, так и вблизи поверхности конденсированных частиц. Поэтому при рассмотрении условий термодинамического равновесия в такой среде или при оценке распределения температуры необходимо производить корректный учет вклада каждого процесса.

В работе [1] изучалось влияние конденсации на температурный профиль плазменной среды и была предложена зонная модель формирования факела горения металлизированных композиций. Однако, авторы не учитывали вклады в тепловой баланс других механизмов, в частности, ионизация-рекомбинация. В работе [2] изучалось влияние процессов ионизации-рекомбинации на температурный профиль плазменной среды, однако совокупность этих процессов не рассматривалась. Наряду с тем, следует отметить, что ионизационные и конденсационные процессы тепловыделения не могут быть независимыми, так как конденсация сопровождается фазовым переходом, что приведет к неаддитивному вкладу тепловыделения.

Целью данной работы является исследование температурного профиля распадающейся плазмы с центральным источником с учётом процессов конденсации паров металлов, а также их ионизации и рекомбинации.

**Постановка задачи.** Рассмотрим сферический объем дымовой плазмы с центральным источником. Такая плазма может формироваться в дуговом разряде, либо при свободном горении металлизированных топливных композиций,

поэтому газовая фаза содержит атомы или молекулы оксида металла. Предположим, что процесс горения стационарный и поэтому можно рассматривать задачу в сферической симметрии. Пусть температура источника равна  $T_0$ , а температура окружающей среды равна  $T_s$ . Тогда внутри плазмы установится некий профиль температуры, который для инертной среды будет иметь гиперболический вид [3].

Наряду с тем, следует обратить внимание на наличие в плазме источников и стоков. Одним из источников тепловыделения является фазовый переход при конденсации паров металла или его оксида. Другим источником энергии является процесс ионизации-рекомбинации, который при термодинамическом равновесии, когда выполняется принцип детального равновесия, дополнительной энергии не требует. Однако, при охлаждении плазмы принцип детального равновесия нарушается и тогда скорость ионизации становится меньше скорости рекомбинации что приводит к нарушению теплового баланса в сторону тепловыделения в результате рекомбинации. Этот эффект необходимо также учитывать в уравнении теплового баланса.

Запишем стационарное уравнение теплопроводности с внутренними источниками энергии, которое можно представить в виде:

$$\lambda \Delta T = Q_r \frac{dn_e}{dt} + Q_{con} + Q_i, \quad (1)$$

где  $Q_{con}$  – теплота конденсации,  $Q_i$  – энергия ионизации,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности,  $T$  – температура,  $Q_r$  – тепловой эффект без излучательной рекомбинации,  $n_e$  – среднее значение концентрации электронов при однократной ионизации. Предполагаем, что теплоотвод постоянный.

Одномерные температурные поля простой геометрической формы описываются расчетным уравнением, основанным на законе Фурье[4].

$$\lambda = \frac{Q}{(T_1 - T_2)K}. \quad (2)$$

где  $Q$  – тепловой эффект слоя плазмы ограниченного двумя поверхностями с температурами  $T_1$  и  $T_2$ ,  $K$  – коэффициент формы сферического объема плазмы [5]:

$$K = 2\pi \left( \frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2} \right)^{-1}, \quad (3)$$

$d_1, d_2$  – соответственно, внешний и внутренний диаметр сферы.

Известно, что железо обладает высоким значением температуры кипения. Следовательно, у этого металла уже в непосредственной близости к источнику плазмы идет образование жидкой фазы этих материалов. Решение уравнения (1) позволит построить температурный профиль плазменной среды.

**Описание модели.** Предположим, что температурные поля внутри объема плазмы распределения температуры можно представить в виде коаксиальных зон (рис.1), определяемых физическими параметрами среды и критическими

значениями температуры при фазовых переходах [1]. Это значит, что температурный профиль будет искажаться в точках фазового перехода. Кроме того, следует учесть, что в этих точках температура будет постоянной некоторое время, что приведет к выполнению условий детального равновесия для процессов ионизация-рекомбинация. Тогда скорость ионизации равна скорости рекомбинации и результирующее тепловыделение будет равно нулю. Однако, при охлаждении плазмы равновесие нарушается, в результате чего скорость ионизации становится меньше скорости рекомбинации. Это приводит к дополнительному тепловыделению от рекомбинации. Естественно, что дополнительное тепловыделение можно определить, как разницу скоростей ионизации и рекомбинации, помноженную на энергию рекомбинации. Конечно же, этот процесс будет актуальным, если рекомбинация является столкновительной с переходом энергии ионизации в тепловую.

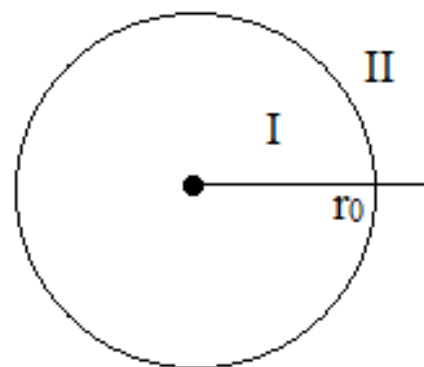


Рис. 1. Двухзонная модель

Скорость изменения концентрации электронов определяем из равенства:

$$\frac{dn_e}{dt} = \alpha_{ion} - \beta_{rec}. \quad (4)$$

Скорость ионизации  $\alpha_{ion}$  находится из полуэмпирической формулы, предложенной Дравином на основе приближения Бете-Борна [6]:

$$\alpha_{ion} = 8\pi a_0^2 \left( \frac{R_y}{E_k} \right)^2 f_k N \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m_e}} u_k \Psi_1(u_k),$$

где  $a_0$  – радиус Бора;  $R_y$  – энергия Ридберга;  $E_k$  – энергия связи атома;  $N$  – номер основного уровня;  $f$  – функция, которая согласно простейшей теории Томсона принимает вид

$$f(x) = \frac{1}{x} - \frac{1}{x^2}, \quad u_k = \frac{E_k}{k_B T}.$$

Значения функции  $\Psi_k$  приведены в [7, с. 42].

Так как  $u_k = \frac{E_k}{k_B T}$ , то  $\alpha_{ion}$  пропорционально  $T^{-\frac{1}{2}}$ .

Скорость рекомбинации  $\beta_{rec}$  [2]:

$$\beta_{rec} = 1.09 \cdot 10^{-20} n_e T^{-\frac{9}{2}}.$$

Запишем уравнение теплопроводности в сферической системе координат

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) = -\frac{Q_r}{\lambda} \left( AT^{-\frac{1}{2}} - BT^{-\frac{9}{2}} \right). \quad (5)$$

Разделив переменные в (5) и дважды проинтегрировав по координате  $dr$ , получим зависимость  $T(r)$ . Перейдем к безразмерным координатам  $T/T_0$  и  $r/r_0$ , где  $r_0$  – радиус сферического объема плазмы.

Построим температурный профиль для зоны I в безразмерных координатах  $\bar{T}_1(r) = T_1/T_0$  (рис. 1), который получен из решения уравнения (5)

$$\bar{T}_1(r) = 1 - \left[ A \ln \left( \frac{r}{r_0} \right) - B \left( \frac{r}{r_0} \right)^{\frac{16}{9}} \right]. \quad (6)$$

где  $A, B$  – константы интегрирования.

Тогда для зоны II ограниченной сверху температурой конденсации железа, профиль температуры определяется выражением:

$$\bar{T}_2(r) = 1 - \left[ A \ln \left( \frac{r}{r_0} \right) - B \left( \frac{r}{r_0} \right)^{\frac{16}{9}} \right] + \frac{L_1 \dot{m}_1}{4\pi\lambda} \left( \frac{r_0}{r} - \frac{r_0}{r_1} \right), \quad (7)$$

где  $L_1$  – удельная теплота парообразования,  $\dot{m}_1$  – расход реагирующего материала,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности среды.

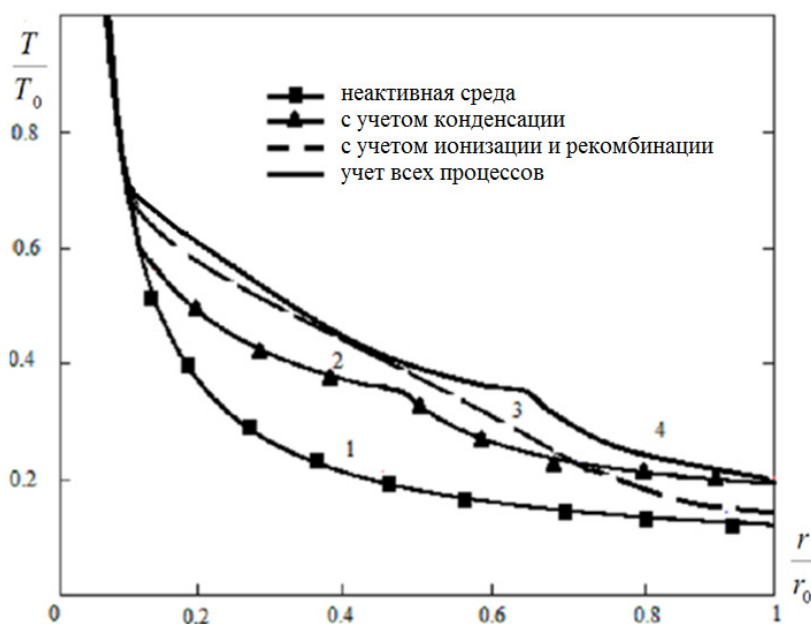
Представленная модель позволяет рассчитывать температурные профили и для большего числа реагирующих компонентов. Например, для двух одновременно реагирующих частиц (например, железа и кремния) полученные ранее решения можно переписать в более удобной для разработки численного алгоритма форме:

$$\begin{aligned} T_1(r) &= 1 - \left[ A \ln \left( \frac{r}{r_0} \right) - B \left( \frac{r}{r_0} \right)^{\frac{16}{9}} \right], \\ T_2^{(1)}(r) &= \bar{T}_1(r) + \frac{L_1 \dot{m}_1}{4\pi\lambda} \left( \frac{r_0}{r} - \frac{r_0}{r_1} \right), \\ T_2^{(2)}(r) &\equiv \bar{T}_1(r) + \frac{L_2 \dot{m}_2}{4\pi\lambda} \left( \frac{r_0}{r} - \frac{r_0}{r_2} \right). \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь  $L_1$  и  $L_2$  – удельные теплоты парообразования железа (1) и кремния (2), соответственно;  $\dot{m}_1$  и  $\dot{m}_2$  – массовые расходы веществ;  $r_1, r_2$  – расстояния от источника плазмы до зон I и II (рис. 1).

**Результаты и их обсуждения.** Расчеты проводились для частиц железа, потенциалы ионизации атомов железа  $I = 7.9$  эВ, энергия связи атома  $E_k = 4.27$  эВ, расход материалов  $\dot{m} = 15$  мг/сек, температура источника  $T_0 = 5500$  К, радиус сварочного разряда  $r_0 = 5$  см.

На рис. 2 приводятся рассчитанные зависимости температурного профиля в сферическом объеме плазмы от параметров системы. Положение зон фазовых превращений (в температуре кипения металла) определялось методом



**Рис. 2.** Распределение температуры сферического объема плазмы, с учетом указанных нелинейных процессов

последовательных итераций в интерактивном режиме.

Кривая 1 описывает процесс охлаждения неактивной плазменной среды, кривая 2 учитывает конденсацию паров железа, кривая 3 – ионизацию и рекомбинацию в объеме плазмы, кривая 4 – совокупность процессов ионизации, рекомбинации и конденсации паров металлов. Видно, что нелинейные процессы, протекающие в среде, заметно влияют на распределение температуры и должны учитываться при проведении расчетов.

**Выводы.** Многозонная модель процесса формирования сварочного аэрозоля в плазме дугового разряда основана на физических принципах деления пространства на зоны и не связана с необходимостью точного определения координаты и других параметров системы. Такое разделение позволяет сшивать решения на границах зон, задавая граничные условия, например, в точке экстремума температуры. С другой стороны, многозонная модель допускает возможность использования различных теоретических моделей описания элементарных процессов таких, как зародышеобразование, рост частиц, ионизационные процессы и другие.

Представленный на рис.2 температурный профиль в зоне формирования сварочного аэрозоля дугового разряда, описывает ионизационно рекомбинационные и конденсационные процессы. Показано, что учет тепловыделения при конденсации паров металла существенно влияет на температурный профиль. Выявлено, что тепловыделение за счет нелинейных процессов ионизации и рекомбинации не являются аддитивными с процессом конденсации. Видно что, в точке фазового перехода температура стабилизируется, дополнительное тепловыделение отсутствует в результате равенства скоростей ионизации и рекомбинации.

### Литература:

1. *Dragan G. S., Ennan A. A., Kondratyev E. N., Kolesnikov K. N., Bobreshov I. A., Yavorskaya A. E.* Multy componentt zonal model of arcwelding aerosol formation // В кн. «Dusty plasmas in applications». 2<sup>nd</sup> Intern. Confer., August, 2007, Odessa, Ukraine. – P. 30-32.
2. *Драган Г. С., Колесников К. В., Кутаров В. В.* Температурный профиль сферического объема плазмы с учетом рекомбинационных процессов. // Физика аеродисперсных систем. – 2018. – № 55. – С. 121-125.
3. *Хаскин В. Ю., Коржик В. Н., Сидорец В. Н., Бушма А. И., Ву Бойи, Ло Зие* Повышение эффективности гибридной сварки алюминиевых сплавов // Автоматическая сварка. – 2015. – № 12. – С. 748.
4. *Желєзний В. П., Геллер В. З., Семенюк Ю. В.* Експериментальна теплофізика. – Одеса, Феникс. – 2016. – 319с.
5. *Биберман Л. М., Воробьев В. С., Якубов И. Т.* Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы М.: Наука, 1982. – 378с.
6. *Bates DR, Kingston A E & Mc Whirter R W P.* Recombination between electrons and atomic ions. I. Optically thin plasmas. // Proc. Roy. Soc. London Ser. A . – 1962. – Vol. 267. – P.297-312.
7. *Hinnov E., Hirschber J. G.* Electron-Ion Recombination in Dense Plasmas // Phys. Rev. – 1962. – Vol. 125. – P. 795.

**Колесников К. В., Юргов О. І., Драган Г. С.**

### **Вплив іонізації і конденсації на розподіл температури сферичного об'єму плазми**

#### АНОТАЦІЯ

*Метою даної роботи є дослідження температурного профілю розпадається плазми з центральним джерелом з урахуванням процесів конденсації пари металів, а також їх іонізації і рекомбінації.*

*Запропоновано фізико-математична модель охолодження сферичного об'єму димової плазми з урахуванням внутрішніх джерел і стоків. Така плазма може формуватися в дуговому розряді, або при вільному горінні металізованих паливних композицій. Тому газова фаза містить атоми або молекули оксиду металу. Передбачається, що процес горіння стаціонарний і тому розглядається задача в сферичній симетрії. Джерелом тепловиділення є фазовий перехід при конденсації пари металу або його оксиду. Іншим джерелом енергії є процес іонізації - рекомбінації, який при термодинамічній рівновазі додаткової енергії не вимагає. Показана неаддитивність теплових вкладів іонізаційно-рекомбінаційних процесів атомів газової фази і конденсації пари металу внаслідок впливу фазового переходу на рекомбінацію іонів. Температурні поля всередині обсягу плазми представлені в вигляді коаксіальних зон, які визначаються фізичними параметрами середовища і критичними значеннями температури при фазових переходах.*

*В рамках запропонованої моделі отримані і проаналізовані на прикладі частинок заліза залежності температури всередині кожної з двох зон, обмеженою температурою конденсації заліза. При розрахунку температурних профілів враховувалися процеси*

іонізації, рекомбінації і конденсації пари металу. Виявлено тепловиділення плазми при її охолодженні за рахунок порушення детального рівноваги процесів іонізація-рекомбінація.

**Ключові слова:** димова плазма, тепловий баланс, рекомбінація, конденсація.

**Kolesnikov K. V., Iorgov A. I., Dragan G. S.**  
**The effect of ionization and condensation on the temperature distribution of a spherical plasma volume**

SUMMARY

*The objective of this work is to study the temperature profile of a dusty plasma with a central source, taking into account the processes of condensation of metal vapors, as well as their ionization and recombination. The physical and mathematical model for cooling the spherical volume of the dusty plasma with the sources and sinks is proposed. Such a plasma can be formed in an arc discharge, or with the free burning of metallized fuel compositions, therefore, the gas phase contains atoms or molecules of a metal oxide.*

*It is assumed that the combustion process is stationary and therefore the problem is considered in spherical symmetry. The heat source is a phase transition in the condensation of metal or its oxide vapors. Another source of energy is the ionization-recombination process, which does not require additional energy at thermodynamic equilibrium. The nonadditivity of the thermal contributions of ionization-recombination processes of the gas phase atoms and the metal vapors condensation due to the influence of the phase transition on the ions recombination is shown. The temperature fields inside the plasma volume are represented as coaxial zones, determined by the physical parameters of the medium and critical temperatures during phase transitions.*

*In the framework of the proposed model, dependences of the temperature inside each of the two zones limited by the iron condensation temperature were obtained and analyzed using the example of iron particles. The temperature profiles of the plasma medium are calculated taking into account the ongoing processes of ionization, recombination, and metal vapors condensation. The heat release of the plasma during its cooling due to the violation of the detailed equilibrium of the ionization-recombination processes was revealed.*

**Keywords:** smoky plasma, heat balance, recombination, condensation.

## ФІЗИКА АЕРОЗОЛІВ

УДК: 621.791; 533.9

**Вишняков В. И.<sup>1</sup>, Козицкий С. В.<sup>2</sup>, Эннан А. А.-А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека, г. Одесса

<sup>2</sup>Национальный университет «Одесская морская академия», г. Одесса

E-mail: drvishnyakov@mail.ru

### Ионизационное равновесие в зоне нуклеации плазмы сварочного аэрозоля

*Рассмотрены механизмы ионизации плазмы, образованной в сварочном аэрозоле при сварке в защитном газе. Показано, что при гетерогенной ион-индуцированной конденсации паров железа образуется настолько большое число зародышей, что их концентрация значительно превосходит концентрации ионов плазмы. Это вызывает захват свободных электронов зародышами. В результате формируется ионно-пылевая плазма, в которой основным механизмом ионизации атомов является поверхностная ионизация.*

**Ключевые слова:** сварочный аэрозоль, плазма, ионизационное равновесие, поверхностная ионизация.

**Введение.** Ионизационное равновесие в низкотемпературной комплексной плазме, содержащей электроны, ионы и атомы, без дополнительных источников ионизации определяется ионизацией атомов электронным ударом и описывается хорошо известным уравнением Саха [1].

Существует двухкомпонентная электронно-пылевая плазма [2, 3] которая возникает, например, при эмиссии электронов горячими частицами пыли в вакууме или буферном газе, которая не имеет каналов ионизации и рекомбинации, обусловленных столкновениями электронов с атомами и ионами. Равновесное состояние такой плазмы описывается балансом потока эмиссии электронов и обратного потока, обусловленного столкновениями электронов с частицами пыли.

Однако может существовать и другой вид двухкомпонентной плазмы, когда концентрация электронов  $n_e$  много меньше концентрации ионов  $n_i$  и пылевых частиц  $n_p$ . В этом случае условие нейтральности представляется в виде  $n_i = -Z_p n_p$ , где  $Z_p$  – среднее значение зарядового числа частиц, и наличием электронов можно пренебречь. Такая плазма возникает в конденсирующемся газе (конденсация продуктов сгорания в пламени, конденсация водяного пара в тропосфере, конденсация паров металлов в плазме сварочного аэрозоля и пр.), когда концентрация сконденсированных зародышей может быть больше, чем концентрация ионов, обусловленных равновесной термической ионизацией.

Частота электрон-ионных столкновений  $f_{ei} = n_i v_{Te} \pi b_0 \ln \Lambda$ , где  $v_{Te}$  – тепловая скорость электронов:  $v_{Te} = \sqrt{8kT / \pi m_e}$ ,  $b_0 = e^2 / 3kT$  – прицельный параметр [4],



$\ln \Lambda = \ln(r_D / b_0)$  – кулоновский логарифм,  $r_D = \sqrt{kT / 8\pi e^2 \sqrt{n_e n_i}}$  – длина экранирования. Частота столкновений электронов с нейтральными частицами радиусом  $r_p$   $f_{ep} = n_p v_{Te} \pi r_p^2$  при большой концентрации частиц может быть больше, чем  $f_{ei}$ .

Например, плазма сварочного аэрозоля представляет собой остывающую смесь высокотемпературных паров металла и защитного газа. При остывании смеси до температуры  $T \sim 2700 \text{ К} - 2800 \text{ К}$  начинается нуклеация [5]. Начальная концентрация атомов железа, которое является основным компонентом паров, составляет  $n_A \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Уравнение Саха дает значение равновесной концентрации электронов и ионов  $n_{e(i)} \sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Равновесная концентрация сконденсированных зародышей  $n_p \sim 10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$  радиусом  $r_p \sim 0.3 \text{ нм}$ . Конденсация представляет собой гетерогенную ион-индуцированную нуклеацию. Поэтому изначально зародыши заряжены положительно. В этих условиях электроны захватываются зародышами, нейтрализуя их. Таким образом, возникает ионно-пылевая плазма [6], в которой  $f_{ep} \gg f_{ei}$  и электроны продолжают захватываться каплями зародышей, заряжая их отрицательно.

В настоящей статье рассматриваются особенности ионизационного равновесия в такой ионно-пылевой плазме, возникающей в зоне нуклеации сварочного аэрозоля.

**Ионизационное равновесие комплексной плазмы с учетом УФ-ионизации.** Плазма сварочного аэрозоля отличается наличием мощного источника ультрафиолетового излучения, каковым является дуга. Генерация электронов и ионов излучением определяется уравнением

$$\frac{dn_{e(i)}}{dt} = \pi r_a^2 n_a j_{ph} \equiv Q_{UV}, \quad (1)$$

где  $r_a$  – радиус атома,  $n_a$  – текущая концентрация атомов,  $j_{ph}$  – плотность потока фотонов с энергией, превышающей потенциал ионизации атомов  $I = 7.9 \text{ эВ}$  (для железа), которая определяется интегрированием по распределению Планка:

$$j_{ph} = \xi \frac{2\pi(kT_{arc})^3}{c^2 h^3} \int_{I/kT_{arc}}^{\infty} \frac{x^2 dx}{\exp x - 1}, \quad (2)$$

где  $\xi \sim 0.3$  – коэффициент рассеяния,  $c$  – скорость света,  $h$  – постоянная Планка,  $T_{arc}$  – эффективная температура дуги,  $k$  – постоянная Больцмана.

При сварке в защитном газе наблюдаемая мощность коротковолнового УФ-излучения составляет  $\sim 5 \text{ Вт/м}^2$ , что соответствует эффективной температуре дуги  $T_{arc} \sim 5000 \text{ К}$  и обеспечивает плотность потока фотонов с энергией  $h\nu \geq 7.9 \text{ эВ}$  равную  $j_{ph} \sim 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ .

Интенсивность ионизации атомов электронным ударом равна [1]

$$Q_V^{ion} = n_e n_a k_{ion}, \quad (3)$$

где  $k_{ion} = \pi r_a^2 v_{Te}$  - константа скорости ионизации.

Интенсивность трехчастичной рекомбинации равна

$$Q_V^{rec} = n_e^2 n_i k_{rec}, \quad (4)$$

где  $k_{rec} = k_{ion} / K_S$  - константа скорости рекомбинации,  $K_S$  - константа Саха для термической ионизации:

$$K_S = \frac{\sum_i v_e \exp \frac{-I}{kT}}{\sum_a},$$

где  $\sum_i$  и  $\sum_a$  - статистические веса ионов и атомов соответственно,  $v_e = 2(m_e kT / 2\pi\hbar^2)^{3/2}$  - эффективная плотность состояний электронов.

При обычной термической ионизации баланс уравнений (3) и (4):

$Q_V^{ion} = Q_V^{rec}$  приводит к уравнению Саха

$$\frac{n_e n_i}{n_a} = K_S. \quad (5)$$

При наличии УФ ионизации баланс следует описывать иным уравнением:

$$Q_{UV} + Q_V^{ion} = Q_V^{rec}. \quad (6)$$

В этом случае равновесная ионизация описывается уравнением

$$\frac{n_e n_i}{n_a} = K_S \left( 1 + \frac{j_{ph}}{n_e v_{Te}} \right). \quad (7)$$

В отсутствие пылевой компоненты (до начала нуклеации) нейтральность плазмы означает, что  $n_e = n_i = n_0$ , где  $n_0$  - невозмущенная концентрация, которая определяется, как следует из (7), решением уравнения

$$n_0^3 + K_S n_0^2 - K_S \left( n_a - \frac{j_{ph}}{v_{Te}} \right) n_0 - K_S n_a \frac{j_{ph}}{v_{Te}} = 0$$

и в области температур  $T > 2000$  К практически не отличается от значений, полученных из уравнения Саха (5) при заданной плотности потока фотонов.

**Нуклеация.** Пары металлов, истекающие из зоны дуги находятся при температуре  $T_0 \sim 3000$  К. Они смешиваются с защитным газом, температура которого составляет  $T_{sg} = 300$  К и остывают. Для описания системы используется отслеживание эволюции модельного объема парогазовой смеси. Ввиду того, что парогазовая смесь представляет собой турбулентный поток, распространяющийся со скоростью  $\sim 1 - 3$  м/сек, каждый момент времени эволюции модельного объема соответствует некоторой области пространства в окрестности дуги. Поэтому, такое рассмотрение позволяет отследить все процессы, происходящие в сварочном аэрозоле.

Температура парогазовой смеси в модельном объеме описывается выражением [7]

$$T = T_{sg} + (T_0 - T_{sg}) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{mix}}\right), \quad (8)$$

где  $\tau_{mix}$  – постоянная времени смешения, определяемая экспериментально. В рассматриваемой системе  $\tau_{mix} = 1.7$  мс [8].

Концентрация конденсирующихся атомов в парогазовой смеси также изменяется во времени, что описывается выражением

$$n_{Aj} = \frac{P}{kT} g_j, \quad g_j = \frac{g_{j0}}{\mu_j \sum_j \frac{g_{j0}}{\mu_j} + \frac{\mu_j}{\mu_{sg}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{mix}}\right)}, \quad (9)$$

где  $P$  – атмосферное давление,  $g_{j0}$  – исходная массовая доля компонента в парах,  $\mu$  – молекулярная масса.

Концентрации носителей заряда плазмы определяются суммой решений уравнения Саха (5) для каждого компонента. Таким образом, начальная область эволюции парогазовой смеси является равновесной термической плазмой, так как влиянием УФ-излучения можно пренебречь. В рассматриваемой системе исходная доля паров железа  $g_{Fe0} = 0,97$ , что при температуре 3000К обеспечивает концентрацию атомов железа  $n_A = 2.4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и невозмущенную концентрацию носителей заряда  $n_0 = 1.4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ .

В процессе остывания парогазовой смеси происходит увеличение перенасыщения паров:  $S_j = P_j / P_{j,sat}$ , где  $P_j = g_j P$  – парциальное давление компонента,  $P_{j,sat}$  – давление насыщенного пара, которое определяется формулой Антуана  $P_{sat} = A \exp(-B / T)$ ,  $A$  и  $B$  – индивидуальные для каждого вещества константы. При температуре  $\sim 2780$ К перенасыщение железав рассматриваемой системе достигает значения при котором начинается нуклеация [9-11]. Концентрация образованных зародышей описывается выражением

$$n_n = \frac{n_{a0}}{N_{an} + N_{an}^{-3/2} \exp\left(\frac{\Delta G(r_n)}{kT}\right)}, \quad (10)$$

где  $n_{a0}$  – концентрация атомов железа до начала нуклеации,  $N_{an} = 4\pi r_n^3 \rho / 3m_a$  – количество атомов в одном зародыше,  $r_n$  – радиус зародыша,  $\rho$  – плотность,  $m_a$  – атомная масса железа,  $\Delta G(r_n)$  – изменение свободной энергии Гиббса при образовании зародыша радиусом  $r_n$  [10].

При заданных условиях концентрация зародышей составляет  $n_n \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , что гораздо больше равновесной концентрации электронов и ионов, которая в зоне нуклеации составляет  $n_0 = 4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ . При этом концентрация атомов железа в газовой фазе падает до значения  $n_A = 1.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  за счет того, что часть атомов перешла в жидкую фазу зародышей. В таких условиях частота столкновений электронов с зародышами гораздо выше частоты столк-

новений с ионами. Поэтому электроны захватываются зародышами, сначала нейтрализуя их, а затем отрицательно заряжая часть из них, формируя таким образом ионно-пылевую плазму.

**Поверхностная ионизация.** Образование в системе большого числа зародышей приводит к появлению дополнительного канала ионизации/рекомбинации за счет взаимодействия атомов и ионов с поверхностью зародышей. Степень поверхностной ионизации атомов описывается уравнением Саха-Ленгмюра [12]

$$\alpha_s = \frac{n_{is}}{n_{as}} = \frac{\sum_i}{\sum_a} \exp \frac{W_p - I}{kT}, \quad (11)$$

где  $n_{is}$ , и  $n_{as}$  – концентрации ионов и атомов железа у поверхности зародыша,  $W_n$  – работа выхода электрона из зародыша, которая отличается от работы выхода для материала частицы (железо)  $W$  за счет кривизны поверхности [13],  $W_n = W + 0.39e^2 / r_n$ .

Изменение концентрации носителей заряда за счет поверхностной ионизации атомов описывается уравнением

$$Q_s^{ion} = n_a n_n v_{Ta} \sigma_{an} \beta_s, \quad (12)$$

где  $n_n$  – концентрация зародышей;  $v_{Ta}$  – тепловая скорость атомов;  $\sigma_{an} = \pi r_n^2$  – сечение столкновений атомов с зародышами;  $\beta_s = \alpha_s / (1 + \alpha_s)$  – коэффициент поверхностной ионизации атомов при пренебрежении энергией десорбции ионов [14].

Изменение концентрации носителей заряда за счет поверхностной рекомбинации ионов описывается уравнением

$$Q_s^{rec} = n_i n_n v_{Ti} \sigma_{in} \gamma_s, \quad (13)$$

где  $v_{Ti} \cong v_{Ta}$  – тепловая скорость ионов;  $\sigma_{in} = \pi r_n^2 \left( 1 - \frac{e^2 Z_n}{r_n kT} \right)$  – сечение столкновений ионов с зародышем [15];  $eZ_n$  – заряд зародыша;  $\gamma_s = 1 / (1 + \alpha_s)$  – коэффициент поверхностной рекомбинации ионов при пренебрежении энергией десорбции атомов.

Необходимо также учесть эмиссию электронов с поверхности зародыша за счет термоэлектронной эмиссии и внешнего фотоэффекта. Термоэлектронная эмиссия описывается уравнением Ричардсона-Дэшмана:

$$j_e^T = \frac{4\pi m_e (kT)^2}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(-\frac{W_n}{kT}\right) = \frac{1}{4} v_e v_{Te} \exp\left(-\frac{W_n}{kT}\right).$$

Тогда интенсивность образования электронов за счет термоэмиссии

$$Q_{em}^T = \pi r_n^2 n_n v_e v_{Te} \exp\left(-\frac{W_n}{kT}\right), \quad (14)$$

и интенсивность образования электронов за счет внешнего фотоэффекта

$$Q_{em}^{ph} = \pi r_n^2 n_n j_{ph} Y_n, \quad (15)$$

где  $Y_n \sim 0.1$  – квантовый выход.

Поглощение электронов зародышами за счет столкновений

$$Q_e^{ads} = n_e n_n \sigma_{en} v_{Te}, \quad (16)$$

где сечение столкновений

$$\sigma_{en} = \pi r_n^2 \left( 1 + \frac{e^2 Z_n}{r_n kT} \right).$$

Учитывая объемные (1, 3, 4) и поверхностные (12-15) процессы можно составить балансовые уравнения отдельно для электронов и ионов:

$$Q_{UV} + Q_V^{ion} + Q_{em}^T + Q_{em}^{ph} = Q_V^{rec} + Q_e^{ads}, \quad (16)$$

$$Q_{UV} + Q_V^{ion} + Q_s^{ion} = Q_V^{rec} + Q_s^{rec}. \quad (17)$$

Решение уравнений (16) и (17) дает значения концентраций электронов  $n_e = 4 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$  и ионов  $n_i = 8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , которая значительно превосходит концентрацию электронов. При этом основным механизмом ионизации является поверхностная ионизация, интенсивность которой составляет  $Q_s^{ion} = 7 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ , в то время как интенсивность объемной термической ионизации снижается до значения  $Q_V^{ion} = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

На рис.1 представлено изменение во времени концентрации атомов железа, электронов, ионов и зародышей от начала смешивания паров с защитным газом при температуре 3000К до завершения процесса нуклеации при температуре 2680К.

До начала нуклеации ( $t = 0 - 138 \text{ мкс}$ ) ионизационное равновесие в плазме описывается уравнением Саха (5). С появлением первых зародышей открываются новые каналы ионизации и рекомбинации, что приводит к резкому увеличению концентрации ионов. Однако равновесная концентрация зародышей (10) оказывается ещё выше. Так как ионы являются центрами конденсации, число образованных зародышей не может превышать числа ионов. Поэтому установ-

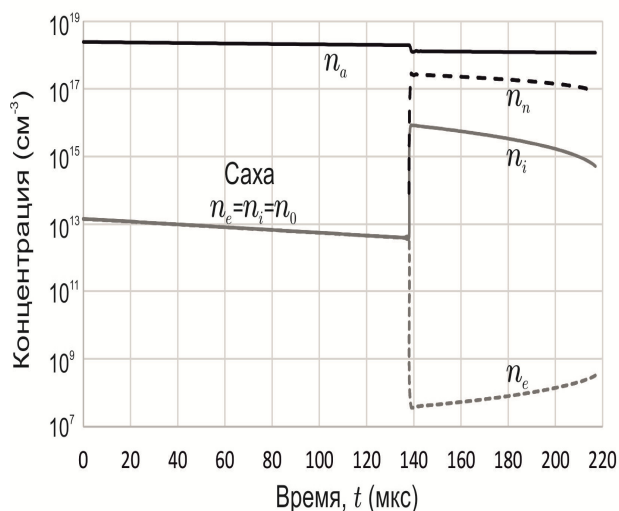


Рис. 1. Эволюция концентраций атомов, зародышей и носителей заряда

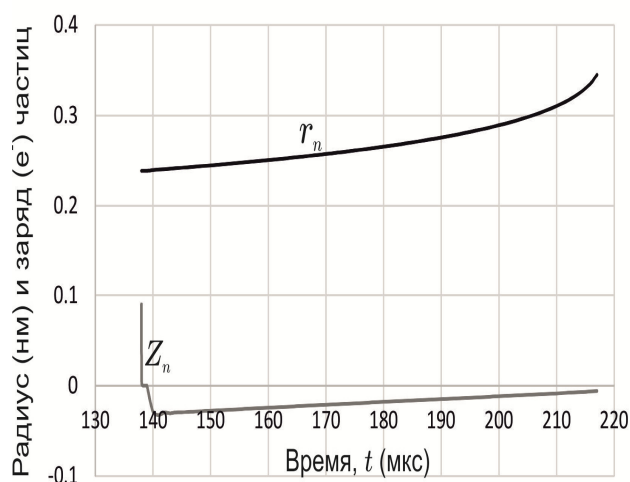


Рис. 2. Эволюция среднего радиуса и заряда зародыша в зоне нуклеации

ление равновесного числа зародышей представляет собой некий процесс, растянутый во времени, который включает в себя дополнительную ионизацию атомов плазмы и образования дополнительных ионов до тех пор, пока не установится равновесие. Весь этот процесс занимает промежуток времени  $\sim 1$  мкс.

На рис.2. представлена эволюция среднего радиуса зародыша и его среднего заряда в зоне нуклеации. После нейтрализации положительно заряженных зародышей на первой микросекунде нуклеации, они приобретают отрицательный заряд за счет столкновений с электронами, который со временем уменьшается. Значение зарядового числа  $|Z_n| < 1$  следует понимать как вероятность того, что зародыш содержит 1 лишний электрон.

Таким образом, при сварке в защитном газе в процессе нуклеации происходит изменение механизма ионизации плазмы сварочного аэрозоля. Окончание нуклеации происходит с исчезновением барьера активации роста. После этого начинается рост жидких зародышей за счет конденсации паров и коагуляции [16].

**Заключение.** В процессе конденсации паров железа, образованных в результате испарения сварочных и свариваемых материалов при электродуговой сварке в защитном газе, формируется большое число зародышей, концентрация которых значительно превосходит равновесную концентрацию носителей заряда плазмы. Это приводит к захвату свободных электронов плазмы зародышами и формированию ионно-пылевой плазмы, где основным механизмом ионизации атомов газовой фазы является поверхностная ионизация.

Следует отметить, что такая смена механизма ионизации возможна только при отсутствии присадки щелочных металлов, так как их наличие приводит к увеличению концентрации ионов и уменьшению концентрации зародышей, что было продемонстрировано экспериментально [17].

#### Литература:

1. Митчнер М., Кругер Ч. Частично ионизованные газы. – М.: Мир, 1976. – 496 с.
2. Vishnyakov V. I., Dragan G. S. Thermoemission (dust-electron) plasmas: Theory of neutralizing charges // Phys. Rev. E. – 2006. – Vol.74. – P.036404.
3. Vishnyakov V. I. Attraction of likely charged nano-sized grains in dust-electron plasmas. // Phys. Plasmas. – 2016. – Vol.23. – P.013708.
4. Smirnov B. M. Kinetics of electrons in gases and condensed system. // Physics-Uspekhi – 2002. – Vol.45. – P.1251-1286.
5. Vishnyakov V. I., Kiro S. A., Ennan, A. A. Formation of primary particles in welding fume // Journal of Aerosol Science. – 2013. – Vol. 58. – P. 9-16.
6. Вишняков В. И., Киро С. А., Кабаненко Р. В. Методика зондовой диагностики плазмы сварочного аэрозоля. // Физика аеродисперсных систем. - 2018. – №55. – С.114-122.

7. *Vishnyakov V. I., Kiro S. A., Oprya M. V., Ennan A. A.* Effects of shielding gas temperature on the welding fume particle formation: Theoretical model. // *J. Aerosol Sci.* – 2018. – Vol.124. – P.112-121.
8. *Vishnyakov V. I., Kiro S. A., Oprya M. V., Chursina, O. D., Ennan A. A.* Numerical and experimental study of the fume chemical composition in gas metal arc welding. // *Aerosol Science and Engineering* – 2018. – Vol.2. – P.109-117.
9. *Vishnyakov V. I., Kiro S. A., Ennan A. A.* Heterogeneous ion-induced nucleation in thermal dusty plasmas // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2011. – Vol.44. – P.215201.
10. *Vishnyakov V. I., Kiro S. A., Ennan A. A.* Formation of primary particles in welding fume. // *Journal of Aerosol Science.* – 2013. – Vol.58. – P.9-16.
11. *Вишняков В. И., Киро С. А., Эннан А. А.* Образование твердой составляющей сварочного аэрозоля. 1. Конденсация ненасыщенных паров. // *Физика аеродисперсных систем.* – 2011. – № 48. – С.91-105.
12. *Зандберг Э. Я., Ионоу Н. И.* Поверхностная ионизация. – М.: Наука, 1969. – 432 с.
13. *Смирнов Б. М.* Процессы в плазме и газах с учетом кластеров // *УФН.* – 1997. – Т.167, №11. – С.1169-1200.
14. *Vishnyakov V. I., Dragan G. S.* Ionization balance in the contact plasma-solid state. // *Ukrainian Journal of Physics.* – 2004. – Vol.49. – P.229-235.
15. *Олеванов М. А., Манкелевич Ю. А., Рахимова Т. В.* Скорость коагуляции пылевых частиц в низкотемпературной плазме. // *ЖТФ.* – 2003. – Т.3. – С. 51-60.
16. *Vishnyakov V. I., Kiro S. A., Ennan A. A.* Bimodal size distribution of primary particles in the plasma of welding fume: Coalescence of nuclei. // *Journal of Aerosol Science.* – 2014. – Vol.67. – P.13-20.
17. *Vishnyakov V. I., Kiro S. A., Oprya M. V., Shvets O. I., Ennan, A. A.* Nonequilibrium ionization of welding fume plasmas; Effect of potassium additional agent on the particle formation // *Journal of Aerosol Science.* – 2017. – Vol. 113. – P. 178-188.

***Вишняков В. И., Козицкий С. В., Эннан А. А.-А.***

## **Іонізаційна рівновага в зоні нуклеації плазми зварювального аерозолю**

### **АНОТАЦІЯ**

*Вивчені механізми іонізації плазми, яка була сформована в зварювальному аерозолі при зварки в захисному газі. Потік парів металів, який спливає із зони дуги, змішується з захисним газом та формує парогазову суміш. Іонізація атомів парогазової суміші відбувається електронним ударом та описується відомим рівнянням Саха. Дуга є потужним джерелом ультрафіолетового випромінювання, яке викликає додаткову іонізацію атомів парогазової суміші. Проте показано, що у діапазоні температур, який відповідає області начального змішування, іонізацією атомів ультрафіолетовим випромінюванням можна знехтувати по зрівнянню з термічної іонізацією.*

*В процесі змішування відбувається охолодження парів, при цьому росте їх перенасичення, в тому числі основного компоненту – заліза. При зменшенні температури парогазової суміші до деякого значення, відбувається інтенсивна гетерогенна іон-*

індукована конденсація парів заліза. При цьому концентрація сформованих зародків надається значно вище концентрації іонів плазми. Це призводить до того, що частота зіткнень електронів з зародками більш ніж з іонами, що обумовлює захоплення електронів зародками. Зниження концентрації вільних електронів викликає зменшення інтенсивності іонізації атомів електронним ударом. Основним механізмом іонізації атомів плазми стає поверхнева іонізація на зародках.

Таким чином формується іонно-пиллова плазма, основними компонентами якої є іони та заряджені краплі зародків, які розчинені в буферному газі. Іонізаційна рівновага в такої плазми визначається взаємодією іонів та атомів з поверхнею частинок, в даному випадку – зародками. Приведені розраховані залежності від часу значення концентрації атомів заліза, електронів, іонів та зародків в процесі охолодження парогазової суміші. До початку конденсації іонізаційна рівновага в плазмі описується рівнянням Саха. З початком конденсації змінюється механізм іонізації, в результаті, іонізаційна рівновага визначається міжфазною взаємодією.

Слід зазначити, що така зміна механізму іонізації можлива тільки при відсутності присадки лужних металів, так як їх наявність призводить до збільшення концентрації іонів і зменшення концентрації зародків.

**Ключові слова:** зварювальний аерозоль, плазма, іонізаційна рівновага, поверхнева іонізація.

**Vishnyakov V. I., Kozytskyi S. V., Ennan A. A.-A.**

## **Ionization balance in the nucleation zone of welding fume plasmas**

### **SUMMARY**

*The ionization mechanisms of the plasma, which is formed in welding fumes from the gas metal arc welding, are studied. Effused from arc the metal vapors mix with shielding gas and form a vapor-gas mixture. The ionization of vapor-gas mixture atoms' occurs via electron impact and is described by well-known Saha equation. The arc is the strong source of the ultra-violet radiation, which provides the additional atom ionization. However, it is demonstrated, that in temperature interval, which corresponds to initial mixing area, the ultra-violet atom ionization in comparison with thermal ionization can be neglected.*

*The vapors cools in the mixing process, and provide supersaturation increase, including the supersaturation of iron as a predominant component. When vapor-gas mixture cools down to some temperature value, the intense heterogeneous ion-induced nucleation is started. The nucleus number density is much more than ion number density, and the collision frequency of electrons with nuclei is much more, than with ions. It causes the capture of electrons by nuclei. The decrease of free electron number density causes decrease of the ionization rate via electron impact. The surface atom ionization becomes the base ionization mechanism.*

*Thus the dust-ion plasma, which has the ions and charged nuclei as the base components in the buffer gas, is formed. The ionization balance in such a plasma is determined by the atom and ion interaction with surface of the particles, the nuclei in the system under consideration. The calculated dependencies on time of the condensable atom, electron, ion and nucleus number densities are demonstrated for the vapor-gas mixture cooling. The ionization balance is determined by Saha equation before nucleation. When nucleation started, the ionization mechanism is changed and ionization balance becomes determined by interphase interaction.*

*It should be taken into account that such a change of the ionization mechanism can occur only if the alkali metal additional agents are absent in the plasma, because their presence leads to ion number density increase and nucleus number density decrease.*

**Keywords:** welding fumes, plasma, ionization balance, surface ionization.



УДК 541.128.2/3.06.681.521.52

**Бекшаев А. Я., Контуш С. М., Калугин В. В.**

*НИИ физики Одесского национального университета имени И.И. Мечникова  
E-mail: bekshaev@onu.edu.ua*

### **Определение дисперсного состава аэрозоля в лазерном анализаторе частиц с учетом гауссова распределения интенсивности в пучке света**

*Благодаря тому, что эффективность рассеяния света микрочастицей зависит от ее размера, оптический анализатор аэрозолей позволяет определять их дисперсный состав. Однозначная зависимость сигнала рассеяния от размеров нарушается, если измерительный объем освещается неоднородно, что типично для лазерных источников света. Описана математическая модель формирования совокупности импульсов рассеяния в неоднородном световом поле при анализе дисперсной системы с известным распределением частиц по размерам. Обратная задача восстановления дисперсного состава по набору амплитуд измеренных импульсов формулируется в виде интегрального уравнения, которое в случае гауссовой неоднородности светового поля сводится к уравнению Абеля и может быть решено аналитически. Подробно рассматривается упрощенный численный алгоритм, позволяющий найти числа частиц, размеры которых лежат в заданных интервалах.*

**Ключевые слова:** аэрозоль, дисперсный состав, лазерный счетчик, рассеяние света.

**Введение.** Оптические счетчики аэрозольных частиц принадлежат к числу важнейших приборов, позволяющих определять концентрацию и размеры частиц практически в любой пробе аэрозоля. Их работа основана на регистрации света, рассеянного каждой частицей. Этот принцип позволяет создавать высокочувствительные быстродействующие бесконтактные устройства, подходящие для оперативного мониторинга дисперсных систем и отдельных микрочастиц в реальном времени [1].

Известно много различных конструкций таких устройств (см., например, [1–6]). Почти все они используют лазерный луч, который создает освещенную область, пересекающую воздушный поток, содержащий исследуемые частицы (рис. 1). Лазерный луч распространяется вдоль оси  $z$  (см. рис. 1) и не попадает на фотодетектор благодаря непрозрачному экрану в центре объектива. Но если в потоке воздуха оказываются частицы, они рассеивают свет под разными углами, и этот рассеянный свет служит для обнаружения и определения свойств частиц. На рис. 1 изображена схема, в которой объектив фотодетектора собирает свет, рассеянный вперед под углами  $\theta_1 < \theta < \theta_2$ ), что является обычным решением в случае анализа сравнительно крупных частиц (диаметром порядка нескольких микрометров), когда рассеяние вперед преобладает [7].

Пролетая через освещенную область, каждая частица создает импульс рассеянного излучения, который преобразуется в фотодетекторе (как правило, это фотодиод или фотоумножитель) в электрический импульс, который усиливается и обрабатывается. Определение размера частиц основано на представлении,

что мощность рассеянного света растет с размером рассеивателя, так что сравнение выходного электрического сигнала с заранее установленной зависимостью амплитуды сигнала от размера частицы (который обычно характеризуется ее радиусом  $a$ ), выраженной с помощью калибровочной кривой, дает возможность узнать этот размер.

Такая процедура предполагает существование взаимно-однозначной связи между размером частицы  $a$  и амплитудой соответствующего сигнала рассеяния  $f(a)$ . Однако на практике эта связь нарушается, главным образом, по двум причинам:

1) Из-за внутрочастичных резонансов, предсказываемых теорией Ми [7], рассеяние немонотонно зависит от размера частицы;

2) Интенсивность лазерного пучка неоднородна в пространстве, и потому даже совершенно идентичные частицы могут создавать импульсы разной амплитуды, если они пересекают пучок по разным случайным путям (см. рис. 2б).

Известны разные способы частичного или полного устранения указанных неопределенностей [1–4]. С немонотонностью калибровочной кривой можно бороться путем использования немонохроматических источников излучения и комбинации в приемном канале световых сигналов, рассеянных под разными углами [5]. Влияние неоднородности лазерного пучка пытаются устранить путем формирования очень широкого светового пучка, так чтобы пробный поток воздуха пересекал лишь его центральную часть, где интенсивность почти не зависит от координат, или формируя пучок с П-образным распределением интенсивности, когда все частицы, попавшие в измерительный объем счетчика (см. рис. 1), испытывают действие светового поля одной и той же интенсивности, или не испытывают его вообще [8,9]. Эти и подобные меры решают задачу устранения неопределенности измеряемого размера частиц, но связаны с усложнением конструкции счетчика, дополнительными потерями световой энергии и т.д.

Но возможен и другой подход, когда упомянутая неопределенность устраняется не аппаратно, а с помощью соответствующей обработки измеренных данных [8,9]. При этом используется тот факт, что в прокачиваемой пробе воздуха содержится много частиц с некоторым распределением по размерам, и именно плотность этого распределения  $W(a)$  является целью анализа. Пересекая освещенную область с неоднородным распределением интенсивности  $I(x)$ , эти частицы создают случайный массив импульсов, амплитуды которых распределены с некоторой плотностью  $P(A)$ . Вид функции  $P(A)$  определяется своеобразной «сверткой» распределений  $W(a)$  и  $I(x)$ , что позволяет, зная  $P(A)$  и  $I(x)$ , восстановить исходное распределение частиц по размерам, т.е. практически решить главную задачу счетчика аэрозольных частиц без какого бы то ни было усложнения его конструкции. В работах [8,9] описаны численные алгоритмы этого процесса, основанные на дискретном представлении интегральной связи между  $W(a)$  и  $P(A)$  и решении соответствующей системы линейных уравнений.

В данной работе на основе подхода, который по математической сути аналогичен [8], благодаря учету специфических свойств лазерного пучка и иссле-

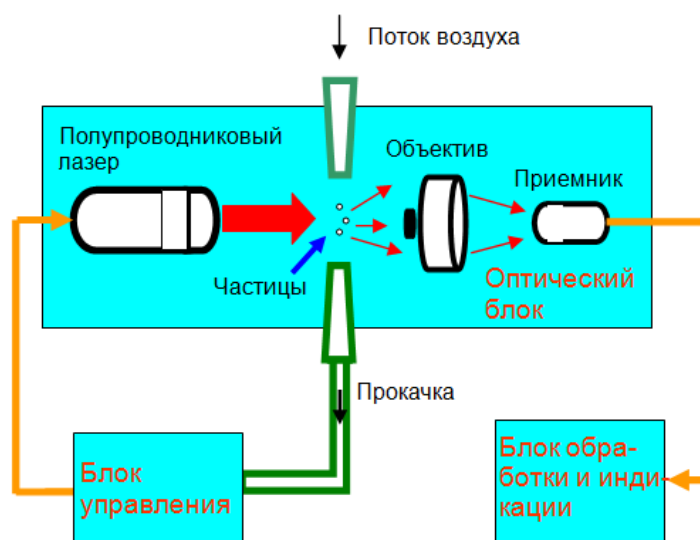


Рис. 1. Схема лазерного счетчика аэрозольных частиц

двумя аэрозолей, достигается аналитическое решение задачи восстановления  $W(a)$ . Кроме того, предложен метод численного решения практически важной задачи «грубого» определения размерных фракций аэрозоля, нивелирующий влияние немонотонности калибровочной кривой.

**1. Математическая формулировка задачи.** Предположим, что в измерительном объеме формируется лазерный пучок, поперечное распределение интенсивности которого подчиняется, как обычно, закону Гаусса [10]

$$I(x) = \exp(-x^2/w^2), \quad (1)$$

где  $w$  – радиус гауссова пучка. Если частица радиуса  $a$  пролетает через область максимума интенсивности света, она создает в фотоприемном канале счетчика сигнал с амплитудой  $f(a)$ ; если она пролетает на расстоянии  $x$  от максимума, то амплитуда создаваемого сигнала равна  $f(a) I(x)$ .

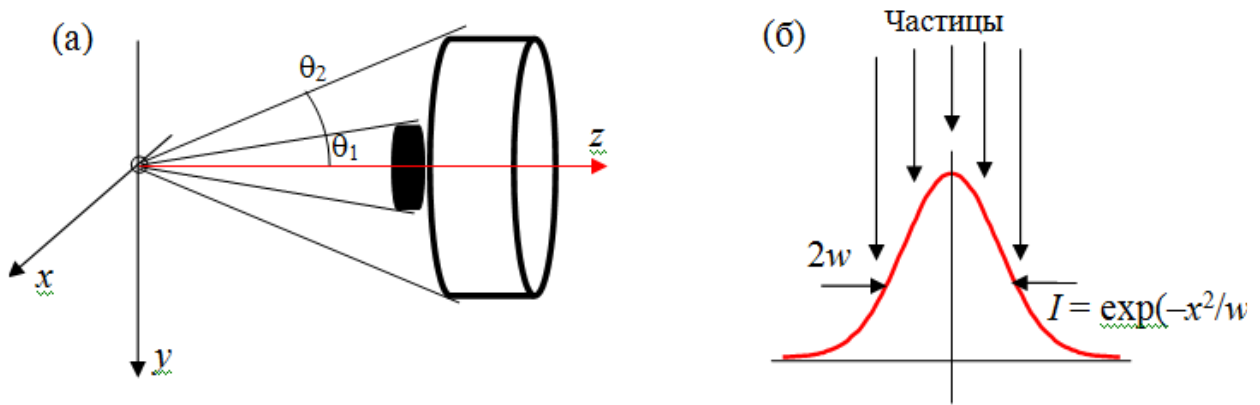
Пусть частицы распределены по размерам с плотностью  $W(a)$  и по расстояниям от оси пучка с плотностью  $n = \text{const}$  (равномерно). Эти плотности удовлетворяют условиям нормировки

$$\int_0^{\infty} W(a) da = 1, \quad \int_{-d}^d n dx = N,$$

где  $d$  – полуширина пучка частиц,  $N$  – полное число частиц, и  $n = N/2d$ . Общее число импульсов, создаваемых пролетающими частицами, также равно  $N$ :

$$N = \int_0^{\infty} W(a) da \int_{-d}^d n dx$$

(даже если частица проходит далеко от оси пучка, она все равно теоретически создает сигнал, пусть и очень малой амплитуды). Из них выберем импульсы, амплитуды которых лежат в интервале  $(A, A+dA)$ . Число таких импульсов равно  $P(A)dA$ , где



**Рис. 2.** (а) Увеличенное изображение счетного объема и собирающего объектива счетчика, представленного на рис. 1; (б) Схема траекторий отдельных частиц относительно гауссова распределения интенсивности лазерного пучка

$$P(A) = \int_0^{\infty} \int_{-d}^d nW(a) \delta[A - f(a)I(x)] da dx . \quad (2)$$

Функция  $P(A)$  есть функция распределения импульсов по амплитудам, и она подчиняется условию  $\int_0^{\infty} P(A) dA = N$ .

Для всех дальнейших рассуждений существенно важно, чтобы  $f(a)$  была монотонной функцией. Это на самом деле является неременным условием для того, чтобы можно было судить о размерах частиц из измерений сигнала рассеяния, поэтому предположение о монотонности  $f(a)$  (точной или приближенной – другое дело) примем на данном этапе без обсуждения. Преобразуя в (2) аргумент дельта-функции и выполняя интегрирование по  $dx$ , получаем

$$P(A) = n \int_0^{\infty} W(a) \frac{da}{f(a)} \left( \left| \frac{dI}{dx} \right|_{x=x_0(a,A)} \right)^{-1} . \quad (3)$$

Здесь  $x_0(a, A)$  определяется условием  $f(a)I(x_0) = A$ ; если это условие не выполняется (например,  $A > f(a)$  или получаемое значение  $x_0(a, A)$  лежит за пределами интервала  $(-d, d)$ , то  $P(A) = 0$ ). Для гауссова пучка света с учетом (1) отсюда следует

$$P(A) = \frac{nw}{2A} \int_{a_f(A)}^{a_m(A)} W(a) \frac{da}{\sqrt{\ln[f(a)/A]}} , \quad (4)$$

где  $a_f(A)$  и  $a_m(A)$  определяются соотношениями

$$f(a_f) = A, \quad f(a_m) = A \exp\left(\frac{d^2}{w^2}\right) . \quad (5)$$

Их смысл понятен: частицы размером  $a < a_f$  при любом положении относительно центра пучка дадут сигнал с амплитудой меньше  $A$ , а сигнал от частицы с радиусом  $a > a_m$  в любом случае будет превышать  $A$ , так что ни те, ни дру-

гие не дают вклада в  $P(A)$ . Для повышения чувствительности целесообразна высокая концентрация лазерного излучения; в то же время поперечный размер потока частиц  $d$  диктуется условиями прокачки и не может быть сделан очень малым. Поэтому в большинстве случаев  $d \gg w$ , и тогда верхний предел в (4) можно положить равным бесконечности. Во всяком случае, доля таких частиц, которые даже на дальней периферии пучка дают заметные сигналы рассеяния, всегда может быть сделана пренебрежимо малой, например, путем ограничения допустимых размеров частиц при помощи входного фильтра. Кроме того, при ограниченной ширине распределения  $W(a)$  учет конечного верхнего предела в (4) способен повлиять на вид функции  $P(A)$  только при очень малых  $A$ , обычно лежащих ниже порога измерения. Поэтому в дальнейшем будем считать, что в (4)  $a_m(A) \rightarrow \infty$ , т.е.

$$P(A) = \frac{nw}{2A} \int_{a_f(A)}^{\infty} W(a) \frac{da}{\sqrt{\ln[f(a)/A]}}. \quad (6)$$

Уравнение (6) связывает экспериментально измеряемое распределение  $P(A)$  с искомым распределением  $W(a)$  и, таким образом, дает исчерпывающую математическую формулировку задачи. К большому счастью, которое редко случается при работе с интегральными уравнениями, его можно решить совершенно точно. Подстановка  $t = \ln f(a)$ ,  $y = \ln A$  приводит (6) к уравнению типа Абеля  $p(y) = \int_y^{\infty} \frac{q(t)}{\sqrt{t-y}} dt$ , которое имеет решение  $q(t) = -\frac{1}{\pi} \frac{d}{dt} \int_t^{\infty} \frac{p(y)}{\sqrt{y-t}} dy = -\frac{1}{\pi} \int_t^{\infty} \frac{dp(y)}{dt} \frac{dy}{\sqrt{y-t}}$  (последнее равенство получается путем интегрирования по частям и справедливо если  $p(\infty) = 0$ ) [11].

В результате получаем точное аналитическое решение задачи восстановления плотности распределения частиц по размерам:

$$W(a) = -\frac{2}{\pi nw} \frac{d}{da} \int_{f(a)}^{\infty} \frac{P(A) dA}{\sqrt{\ln[A/f(a)]}}. \quad (7)$$

Это выражение может быть неудобно для расчетов из-за необходимости численного дифференцирования (чтобы не было ошибок, требуется большое число близко расположенных табличных данных). Но оно дает прямой рецепт вычисления кумулятивной функции распределения  $T(a) = \int_0^a W(a') da'$ :

$$\frac{2}{\pi nw} \int_{f(a)}^{\infty} \frac{P(A) dA}{\sqrt{\ln[A/f(a)]}} = \int_a^{\infty} W(a') da' = 1 - T(a). \quad (8)$$

**2. Пример восстановления дисперсного состава аэрозоля.** Таким образом, пользуясь формулами (7) и (8) можно найти распределение частиц по размерам  $W(a)$ , если измерениями установлено распределение сигнальных импульсов по амплитудам  $P(A)$ . Однако на практике эту задачу легче решить не-

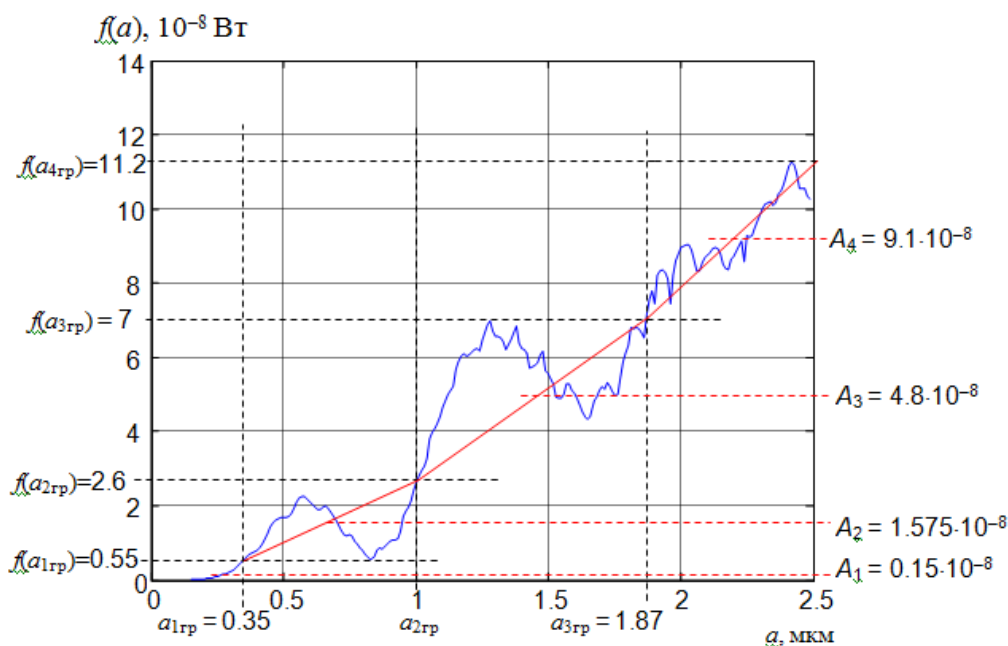
посредственно путем численного обращения уравнения (4). Мы проиллюстрируем эту процедуру на примере счетчика типа изображенного на рис. 2 со следующими параметрами:  $w = 0.1$  мм,  $d = 0.5$  мм, длина волны лазера  $\lambda = 0.85$  мкм, рассеянное излучение собирается между конусами с углами раствора  $\theta_1 = 8^\circ$  и  $\theta_2 = 30^\circ$ . Условно примем, что в центре лазерного пучка интенсивность излучения равна  $1 \text{ Вт/см}^2$  (это соответствует мощности лазера  $\sim 0.3$  мВт; при большей мощности все амплитуды  $f(a)$  и  $A$  пропорционально возрастут, но это не повлияет на конечный результат). Пусть проба содержит только частицы полистирена с показателем преломления  $m = 1.585$ ; кроме того, в согласии с обычной практикой будем считать, что проба подвергается предварительной фильтрации, так что диаметры частиц заключены в пределах от  $0.3$  мкм до  $5$  мкм ( $0.15 \text{ мкм} < a < 2.5 \text{ мкм}$ ). В этих условиях рассчитанная по теории Ми [7] амплитуда сигнала  $f(a)$  представляется синей кривой на рис. 3. Видно, что она существенно немонотонна. Однако при некоторых часто встречающихся условиях это обстоятельство не мешает правильно определить распределение частиц по размерам.

Дело в том, что, как правило, точную плотность распределения частиц знать не надо. Гораздо важнее установить, какие доли всего массива частиц попадают в некоторые заранее установленные интервалы размеров (размерные фракции). Если мы выберем границы интервалов так, чтобы немонотонность калибровочной кривой сказывалась только на «перераспределении» частиц внутри интервала, эта немонотонность не будет иметь значения для определения размерных фракций. В ситуации рис. 3 это достигается, если границы интервалов выбраны в точках  $a_{jzp}$ , показанных на рисунке и приведенных в таблице; им соответствуют диапазоны амплитуд сигналов с границами  $A = f(a_{jzp})$ . Таким образом, вся допустимая область размеров частиц разбивается на четыре интервала (см. второй и третий столбцы таблицы); соединяя точки синей кривой, соответствующие границам интервалов (пересечения черных штриховых линий на рис. 3), получаем монотонную аппроксимацию калибровочной кривой (изображена красным цветом). Далее интеграл (4) заменяется суммой членов, соответствующих введенным интервалам и диапазонам. Например, для значения  $P(A_1)$ , где  $A_1$  лежит в первом диапазоне, интеграл (4) (или (6)) представляется в виде суммы четырех слагаемых

$$P(A_1) = \frac{nW}{2A_1} \left[ \int_{a_{j(A_1)}}^{a_{1zp}} W(a) \frac{da}{\sqrt{\ln[f(a)/A_1]}} + \int_{a_{1zp}}^{a_{2zp}} W(a) \frac{da}{\sqrt{\ln[f(a)/A_1]}} + \int_{a_{2zp}}^{a_{3zp}} W(a) \frac{da}{\sqrt{\ln[f(a)/A_1]}} + \int_{a_{3zp}}^{a_{4zp}} W(a) \frac{da}{\sqrt{\ln[f(a)/A_1]}} \right]. \quad (9)$$

Во всех интегралах, кроме первого, подынтегральная функция регулярна; с помощью теоремы о среднем их можно приближенно определить по формуле

$$\int_{a_n}^{a_k} W(a) \frac{da}{\sqrt{\ln f(a) - \ln A}} \approx W(a_c) \frac{\Delta a}{\sqrt{\ln f(a_c) - \ln A}}, \quad \Delta a = a_k - a_n, \quad (10)$$



**Рис. 3.** Синяя кривая – зависимость сигнала рассеяния вперед в конусе  $8^\circ < \theta < 30^\circ$  от радиуса полистироновых частиц ( $m = 1.585$ ) при  $\lambda = 0.85$  мкм, красная кривая – ее монотонная аппроксимация  $f(a)$

$a_c$  – некоторое среднее значение внутри интервала (на практике выбирается «на глаз», см. столбцы  $a_i$  и  $A_i$  таблицы). В первом интеграле (9) из-за первого равенства (5) подынтегральная функция стремится к бесконечности на нижнем пределе, поэтому теорема о среднем неприменима. Его можно оценить, пользуясь следующим приемом. Сделаем замену переменной интегрирования  $\ln f(a) = t$ , тогда, поскольку при  $f(a) = A$   $t = \ln A$ ,

$$\int_{a_f(A)}^{a_k} W(a) \frac{da}{\sqrt{\ln f(a) - \ln A}} = \int_{\ln A}^{\ln f(a_k)} \left[ W(a) \frac{f(a)}{(df/da)} \right]_{f(a)=\exp(t)} \frac{dt}{\sqrt{t - \ln A}}.$$

Выражение в квадратных скобках не имеет особенностей, и его среднее значение (при некотором  $a = a_c$ ) может быть вынесено из-под знака интеграла, а оставшаяся под интегралом функция может быть проинтегрирована точно. Таким образом, получаем

$$\begin{aligned} \int_{a_f(A)}^{a_k} W(a) \frac{da}{\sqrt{\ln f(a) - \ln A}} &\approx \left[ W(a) \frac{f(a)}{(df/da)} \right]_{a=a_c} \int_{\ln A}^{\ln f(a_k)} \frac{dt}{\sqrt{t - \ln A}} \approx \\ &\approx W(a_c) \frac{f(a_c)}{f(a_k) - f(a_f)} \Delta a \cdot 2 \sqrt{\ln \frac{f(a_k)}{A}}. \end{aligned} \quad (11)$$

Согласно (4), (6), область интегрирования сжимается с ростом  $A$ . Соответственно и число слагаемых в аппроксимации уменьшается: если для  $P(A_1)$  из первого интервала ( $0.15 < a < 0.35$ ) имеются четыре слагаемых (см. (9)), то для  $P(A_2)$  из второго интервала ( $0.35 < a < 1.0$ ) будет только три слагаемых, для  $P(A_3)$  из третьего интервала ( $1.0 < a < 1.87$ ) – два, и для четвертого, последнего

**Таблица.** Параметры интервалов, по которым распределяются размеры частиц

Границы интервалов			Значения внутри интервалов		
$j$	по радиусу частицы, $a_{jгр}$ , мкм	по $A = f(a_{jгр})$ , $10^{-8}$ Вт	$i$	$a_{ic}$ , мкм	$A_i \cdot 10^{-8}$ Вт ( $\approx f(a_{ic})$ ),
0	0.15	$4.22 \cdot 10^{-3}$	1	0.25	0.15
1	0.35	0.55			
2	1.0	2.6	2	0.675	1.575
3	1.87	7			
4	2.5	11.2	3	1.435	4.8
			4	2.185	9.1

– один. При этом в каждой сумме первое слагаемое вычисляется аналогично (11), а остальные – по примеру (10). В результате получаем систему алгебраических уравнений, которая приближенно выражает ту же зависимость, что и исходное интегральное уравнение (4). Заметим, что описанная процедура аналогична известному методу, основанному на обращении матриц [8], но результат получается значительно быстрее благодаря физически обусловленному введению неравных интервалов с границами  $a_{jгр}$ .

В рамках рассматриваемого примера предположим, что проба содержит 1000 частиц, размеры которых задаются случайным образом и распределены по логнормальному закону [7]

$$f(a) = \frac{1}{a\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln a - \mu}{\sigma}\right)^2\right] \quad (12)$$

с максимумом при  $a_m = \exp(\mu) = 1.25$  мкм и параметром разброса  $\sigma = 0.606$  мкм (средний радиус частиц  $a_c = 1.5$  мкм и дисперсия  $\text{var}(a) = 1.0$  мкм). После входной фильтрации, которая сохраняет только частицы с размерами  $0.15 \text{ мкм} < a < 2.5 \text{ мкм}$ , с помощью расчетной зависимости, выраженной синей кривой на рис. 3, вычисляется массив сигналов рассеяния. Полученное в результате распределение импульсов по амплитудам представлено на рис. 4 в виде гистограммы. Видно резкое преобладание слабых импульсов ( $A < 10^{-8}$  Вт), обусловленных частицами, пересекающими лазерный луч вдали от оси. Тем не менее, на основании этих данных оказывается возможным, пользуясь описанной выше процедурой численного решения уравнения (4), восстановить характеристики распределения частиц по размерам во входной выборке.

При численном решении (4) с разбиением области интегрирования на четыре интервала, описанных на рис. 3, получаются «эмпирические» значения плотности вероятности в четырех точках  $W(a_{ic})$ ,  $a_{iгр} < a_{ic} < a_{(i+1)гр}$  (см. таблицу) и относительные «населенности» соответствующих интервалов  $W(a_{ic}) \cdot (a_{(i+1)гр} - a_{iгр})$ . Результаты представлены на рис. 5 (синие линии и точки). Для сравнения приведены также теоретические данные для распределения (12) при указанных значениях параметров (красные кривые и точки), а также характеристики кон-



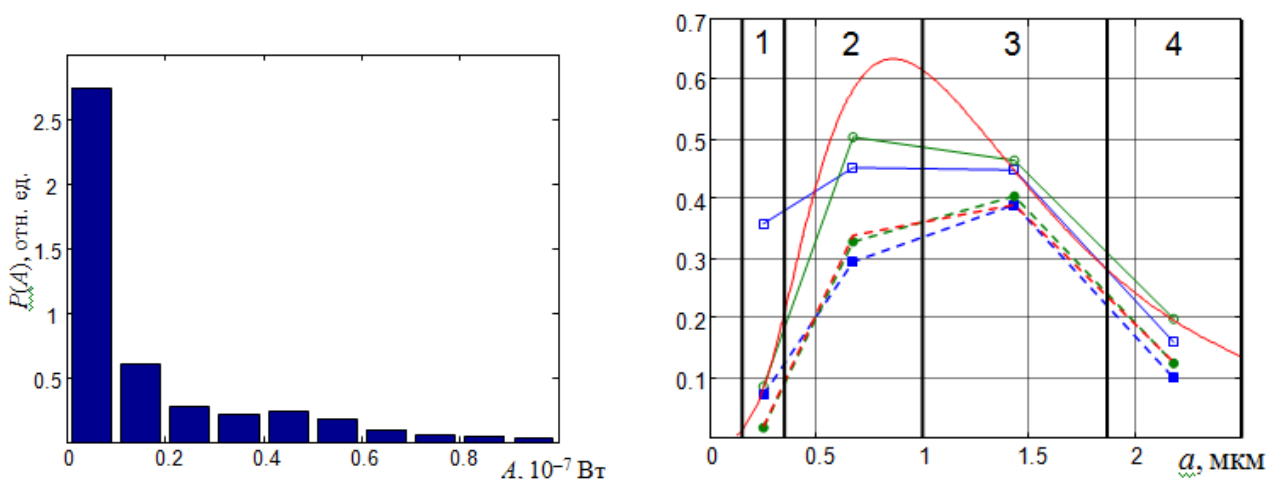


Рис. 4. Гистограмма распределения амплитуды сигналов рассеяния

Рис. 5. Характеристики распределения аэрозольных частиц по размерам. Сплошные линии – плотность распределения: теоретическая (12) (красная кривая), плотность распределения для конкретной реализации случайного набора частиц, использованной при расчете (зеленая, кружки), и восстановленная на основе совокупности сигналов с гистограммой рис. 4 (синяя, квадраты). Штриховые линии – распределение по интервалам (границы интервалов показаны жирными вертикальными прямыми, номера, соответствующие табл. 1, указаны сверху): теоретическое, следующее из (12) (красная линия), распределение для данной конкретной реализации (зеленая, заполненные кружки) и распределение, восстановленное на основе анализа совокупности сигналов с гистограммой рис. 4 (синяя, заполненные квадраты)

кретной реализации случайной совокупности частиц, использованной при расчете (зеленые линии и точки).

**Обсуждение и заключительные замечания.** Как видно, результаты восстановления оказались довольно близкими к параметрам исходного дисперсного состава аэрозоля. Особенно близко к реальному оказалось распределение частиц по фракциям, описанным в таблице: все штриховые линии почти сливаются, и только для самой малоразмерной фракции ( $a < 0.35$  мкм) восстановленная населенность оказывается заметно завышенной; для остальных интервалов ошибка восстановления не превышает 15%. Учитывая простоту и приближенный характер алгоритма, такое совпадение можно считать удовлетворительным (тем более, что в практических применениях, например, для анализа загрязнений воздуха [6], такая точность обычно достаточна).

Восстановление плотности распределения частиц не являлось нашей главной задачей, поэтому неплохое согласие данных, описываемых сплошными линиями, по крайней мере, в интервалах 2 – 4, дополнительно свидетельствует о качестве предложенного алгоритма. Здесь опять наибольшее отклонение наблюдается в самом малоразмерном интервале 1. По-видимому, завышенные результаты для малоразмерных частиц связаны с тем, что слабые импульсы получаются как от малых, так и от больших частиц, если их пути лежат на достаточ-

ных расстояниях  $x$  от центра пучка (см. формулу (1)). Поэтому в анализируемой выборке сигналов заметно преобладание малых импульсов (первый столбец гистограммы на рис. 4), и даже малые относительные ошибки в идентификации некоторых слабых сигналов, как созданных малыми частицами, приводят к тому, что оценка числа малых частиц заметно завышается по сравнению с истинным значением.

Тем не менее, благодаря удовлетворительной точности, простоте обработки сигналов и подразумеваемой простоте конструкции прибора, предлагаемый алгоритм работы может с успехом применяться в портативных счетчиках частиц, предназначенных, например, для оперативного мониторинга воздушной среды.

### Литература:

1. Aerosol measurement: principles, techniques, and applications / *Paul A. Baron, Klaus Willeke*, Eds. – N.Y.: Wiley, 2001. – 1131 p.
2. Particle Counters: – Industry Expert Reviews, Comparisons & Comments. – BPA Air Quality Solutions LLC. – 2005-2006. /<http://www.particlecounters.org>
3. *Luo J., Trampe A., Fissan H.* A new particle counter using nonimaging optics and real-time correlation filter for particle detection // *Aerosol Science & Technology*. – 1999. – Т. 30. – №. 6. – С. 545-555.
4. *Lawless P. A., Mastrangelo S. V. R.* Theoretical response of laser aerosol spectrometers and data inversion by stochastic reconstruction // *Aerosol science and technology*. – 2004. – Т. 38. – №. 5. – С. 409-423.
5. *Bekshaev A. Ya., Kalugin V. V., Kontush S. M.* Laser analyzer of aerosol particles with monotonic calibration curve // *Вісник Одеськ. нац. ун-ту*. – 2006. – Т. 11, вип. 7. Фізика. – С. 107–111.
6. *Контущ С. М., Щекатолина С. А., Дыханов С. М.* Применение лазерного счетчика частиц для измерения чистоты воздуха // *Холодильна техніка та технологія*. – 2013. – Т. 49. – №. 6. – С. 60-65.
7. *Bohren C. F., Huffman D. R.* Absorption and scattering of light by small particles. N.Y.: Wiley, 1983. – 660 p.
8. *Holve D., Self S. A.* Optical particle sizing for in situ measurements Parts 1, 2 // *Applied Optics*. – 1979. – Т. 18. – №. 10. – С. 1632–1652.
9. *Nicoli D. F., Toumbas P.* Sensors and methods for high-sensitivity optical particle counting and sizing. US Patent No 7127356 B2, Int. Cl. G01N 15/02, Oct. 24, 2006.
10. *Ананьев Ю. А.* Оптические резонаторы и лазерные пучки. – М.: Наука, 1990. – 264 с.
11. *Михлин С. Г.* Лекции по линейным интегральным уравнениям. – М.: ГИФМЛ, 1959. – 234 с.

**Bekshaev A. Y., Kontush S. M., Kalugin V. V.**

**Determination of the aerosol disperse composition by a laser particle analyzer with Gaussian distribution of the light beam intensity**

SUMMARY

*Optical devices for detection and sizing of aerosol microparticles (aerosol particle counters) employ the fact that the scattering efficiency, and accordingly, the scattering signal amplitude grows with the particle's size. This principle implies that all the analyzed particles "feel" the same optical field intensity. However, frequently the light beam intensity in the measured volume depends on the coordinates, and identical particles produce different scattering signals depending on their trajectory with respect to the light beam axis. In such situations, typical for laser light sources, the unambiguous relation between the particle size and the scattering signal amplitude is destroyed. However, the original particle-size distribution can be retrieved via a special mathematical processing, provided that statistical parameters of the particles' trajectories are known, as well as the spatial inhomogeneity of illumination. We develop the mathematical model describing formation of the scattering signals' set. It leads to an integral equation involving the probability densities of: (i) the scattering signal amplitude,  $A$ , distribution  $P(A)$ ; (ii) the particle radius,  $a$ , distribution  $W(a)$  in the original aerosol; the particle-trajectories' spatial distribution  $n(x)$  with respect to the light beam axis  $x = 0$ ; and the spatial distribution of the light intensity  $I(x)$  within the measuring volume. For the practical case of Gaussian  $I(x)$  and rectangular  $n(x)$ , the equation can be reduced to the known Abel equation, which enables to retrieve  $W(a)$  from the experimentally measured  $P(A)$  via the exact analytical expression. However, in many practical situations a numerical approximate approach may be more efficient. To this end, we describe in detail a simplified numerical procedure that enables to find the numbers of particles whose sizes lie within a few fixed intervals. Additionally, we show that a proper choice of such intervals can eliminate the harmful influence of the non-monotonic calibration curve of the aerosol counter. The algorithms and procedures are illustrated by numerical examples with a set of polystyrene particles whose sizes are distributed log-normally within the range  $0.3 \mu\text{m}$  to  $5 \mu\text{m}$ , analyzed by the aerosol counter that employs a semiconductor-laser beam of the wavelength  $0.85 \mu\text{m}$  and radius  $0.1 \text{ mm}$  crossing the  $1\text{-mm}$  air flow channel.*

**Keywords:** aerosol, dispersed composition, laser counter, light scattering.

**Бекшаєв О. Я., Контуш С. М., Калугін В. В.**

**Визначення дисперсного складу аерозоля в лазерному аналізаторі частинок з урахуванням гауссового розподілу інтенсивності в пучку світла**

АНОТАЦІЯ

*Завдяки тому, що ефективність розсіювання світла мікрочастинкою залежить від її розміру, оптичний аналізатор аерозолів може визначати їх дисперсний склад. Однозначна залежність сигналу розсіювання від розміру порушується, якщо вимірювальний об'єм освітлюється неоднорідно, що є типовим для лазерних джерел світла. Пропонується математична модель формування сукупності вимірювальних імпульсів при аналізі дисперсної системи з відомим розподілом часток за розмірами. Обернена задача відновлення дисперсного складу за відомим набором імпульсів розсіювання формулюється у вигляді інтегрального рівняння, яке в разі гауссової неоднорідності світлового поля зводиться до рівняння Абеля і може бути розв'язане аналітично. Детально описується спрощений чисельний алгоритм, що дозволяє знайти кількість частинок, розміри яких лежать у заданих інтервалах.*

**Ключові слова:** аерозоль, дисперсний склад, лазерний лічильник, розсіювання світла.

УДК 543.275.08:621.383.001.2

**Контуш С. М.<sup>1</sup>, Шингарёв Г. Л.<sup>1</sup>, Черныш Б. Б.<sup>1</sup>, Машненко К. В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>НИИ физики Одесского национального университета им. И.И. Мечникова;

<sup>2</sup>ООО «Новатек-электро», г. Одесса.

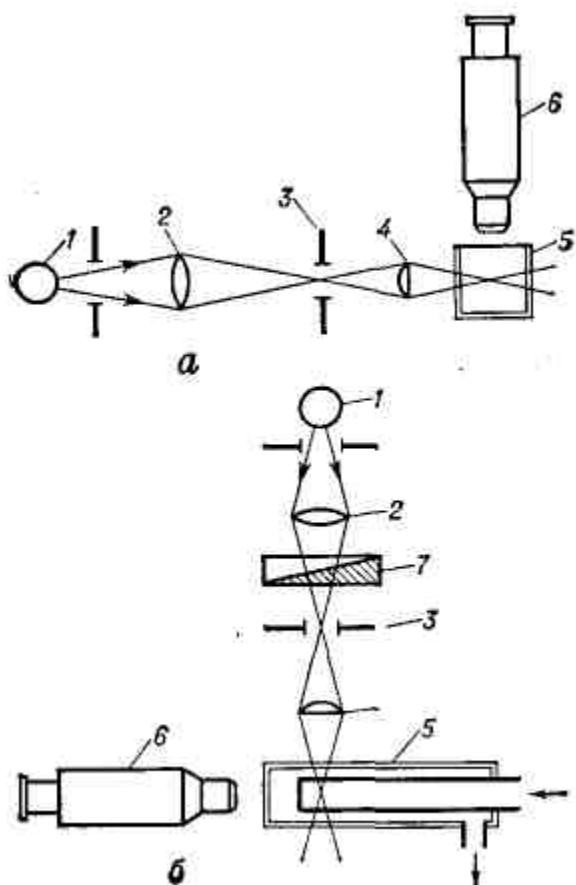
E-mail: grishin52@gmail.com

## **On-line оптические измерения массовой концентрации аэрозолей в экологии**

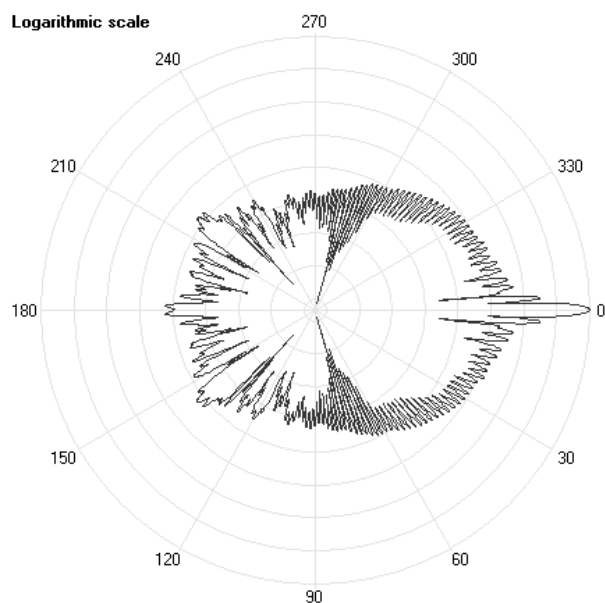
*В работе описан оригинальный способ регистрации частиц в аэрозольном счётчике и переносной прибор, реализующий данный способ. Этот счётчик, являющийся первым отечественным анализатором дисперсного состава воздуха, позволяет передавать on-line через беспроводные сети полученную информацию в цифровом виде для мониторинга экологической обстановки в различных регионах.*

**Ключевые слова:** оптические счетчики частиц, аэрозоли, мониторинг атмосферы

По данным Всемирной организации здравоохранения от загрязнения атмосферного воздуха ежегодно в мире происходит около четырёх миллионов преждевременных смертей. Например, в Евросоюзе от воздействия на дыхательную систему людей опасными аэрозольными частицами диаметрами меньше 2,5 микрон такая смертность оценивалась почти 500 тысяч человек в год. В Китае в 2015 году подобный показатель достиг 1,1 миллиона. В Украине же концентрацию этих агрессивных частиц вообще не мониторят современными методами, соответствующими требованиям директив ЕС [1]. Так в 2016 году во всей стране существовало всего 129 постов в 39 городах, где проводились измерения массовой концентрации частиц в воздухе без определения её по фракционному составу [2]. Причём эти измерения сводятся к долговременному процессу пропускания через специальные аналитические фильтры определенного количества исследуемого атмосферного воздуха и взвешиванию фильтров как до, так и после экспозиции. Данный контроль запылённости носит рутинный характер, так как фильтры со вспомогательной аппаратурой необходимо доставить сначала к местам забора пробы, а затем после измерений – в лаборатории для проведения прецизионного взвешивания на чувствительных весах и обработки результатов подобного «мониторинга». Такой весовой метод, существующий не одно десятилетие, даёт хорошие результаты, и поэтому он неоднократно усовершенствовался для получения данных дистанционных измерений в автоматическом режиме. Например, вместо взвешивания фильтра, через осадок на нём пропускался поток бета-излучения, и по величине его поглощения определялась масса осаждённых частиц аэрозоля. В другом случае измерялась собственная частота вибрации цилиндрического элемента с фильтром, что показывало изменение его массы. В любом случае такие приборы давали сведения об общем количестве частиц в воздухе, хотя в последние годы установлено, что желательнее измерять количество частиц (их массу) диаметром до 2,5 мкм, а также ступенчато и больших размеров. Это связано с тем, что



**Рис. 1.** Схемы регистрации частиц в световом потоке: а) щелевого и б) поточного ультрамикроскопа: 1 – источник света, 2 – конденсор, 3 – оптическая щель, 4 – осветительный объектив, 5 – кювета, 6 – наблюдательный микроскоп, 7 – фотометрический клин



**Рис. 2.** Диаграмма рассеяния лазерного света ( $\lambda = 0,65$  мкм), от капли воды радиусом  $r = 8$  мкм. Полярные координаты

именно малые частицы глубоко проникают в лёгкие человека. Поэтому для таких измерений по фракциям дисперсной компоненты необходимо использовать другие способы.

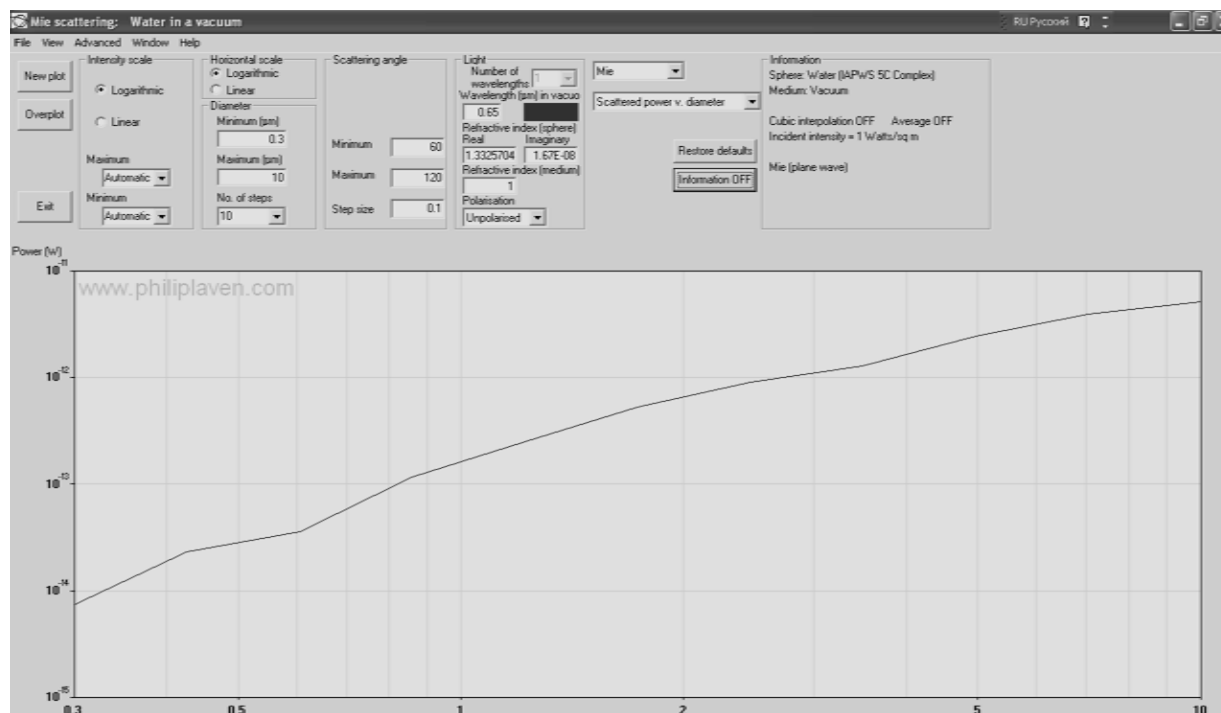
Широко распространённые в физике и технике оптические методы измерений нашли применение также и в физике аэрозолей [3]. К примеру, в метеорологии для зондирования атмосферы используются лидарные (лазерные) системы с уникальной оптикой и сложной системой обработки данных. Оптический метод в экологии применяется для контроля эффективности очистки воздуха промышленными электрофильтрами, так как в подобных измерениях требуется лишь ответ в виде «хорошо» или «плохо» для подачи сигнала в автоматическую систему управления предприятия. Эти измерения сводятся к определению степени поглощения света аэрозолем путем установки на выходе электрофильтра осветителя и фотоприёмника. Никаких данных о массовой концентрации частиц при этом не получают. Ясно, что измерения поглощения света дисперсной средой реально лишь при довольно высокой концентрации аэрозоля. До последнего времени массовая концентрация частиц после очистки воз-

духа электрофильтрами по нормативам ЕС должна быть не более  $50 \text{ мг/м}^3$ . При такой концентрации ослабление света на расстоянии порядка 5 м составит  $\approx 10\%$ .

Экологические измерения, связанные с загрязнением воздуха взвешенными частицами, например, на улицах городов, имеют дело со значительно меньшими значениями концентрации. В такой ситуации фильтровальными методами довольно сложно измерять концентрацию взвешенных частиц, так как экспозиция процесса осаждения на фильтр при малых концентрациях занимает большое время. В другом крайнем случае, при очень малых концентрациях частиц, которые необходимо измерять в некоторых технологических процессах (например, агрессивных средах) фильтровальные методы совершенно неприемлемы. Следовательно, для эффективного использования оптических способов измерения в экологии необходимо регистрировать отдельные частицы, витающие в воздухе. Большое распространение в физике аэрозолей получил оптический метод ультрамикроскопии, с помощью определённой оптической схемы регистрируется свет, рассеянный отдельными частицами. Типичным прибором такого типа является визуальный поточный счётчик частиц ВДК, разработанный в 50-х годах в СССР [3]. Его схема приведена на рис.1б (здесь же на рис.1а показана схема наблюдения частиц аэрозоля в фокусе светового потока). Частицы в нём вместе с потоком газа пересекают узкий луч света, и оператор с помощью микроскопа подсчитывает вспышки света, рассеянного частицами по одной. На этом же принципе созданы разнообразные модели так называемых фотоэлектрических счётчиков частиц. В этих приборах с помощью высокочувствительных фотоприёмников измеряется интенсивность рассеяния света отдельными частицами, преобразованная в электрический сигнал. По этим данным на основании теории рассеяния света частицами получают сведения об их размерах, и, в конечном счёте, определяют распределение частиц аэрозоля по размерам. Зная скорость потока газа (воздуха), несущего частицы и плотность вещества самих частиц, легко рассчитать вначале счётную, а затем и массовую концентрацию аэрозоля (для условно шарообразных частиц).

Развитие электроники позволило в 60-х годах XX-го века полностью автоматизировать измерения счётчиками частиц с помощью чувствительных фотоэлементов – фотоумножителей. В качестве источников света использовались специально сконструированные осветительные схемы с лампами накаливания. Тем не менее, счётчики частиц, созданные на старой элементной базе (ламповая электроника и лампы накаливания в осветителе) были малопригодны для экологии из-за сравнительно больших габаритов.

Примерно 20 лет назад ситуация изменилась в связи с появлением лазерных излучателей, микроэлектроники и высокочувствительных малогабаритных фотоэлементов (фотодиодов). Размеры счётчиков частиц аэрозолей существенно уменьшились, а использование встроенных микроконтроллеров позволило получать в режиме on-line важные данные об аэрозолях, например, кривые распределения частиц по размерам. На этой стадии развития оптических методов регистрации частиц аэрозоля возникла необходимость определения интенсивности рассеянного одиночной частицей света в разных направлениях (под раз-



**Рис. 3.** Вид изображения на дисплее компьютера зависимости энергии рассеянного частицей света от её размера в заданном телесном угле. Расчёты по программе «Mie Plot»

ными углами). Такие расчёты были многократно выполнены на основании развитой в начале XX-го века теории рассеяния света Ми (немецкого физика Густава Ми, 1868-1957). Сейчас такие вычисления несложно проводить с помощью вычислительной техники. В качестве примера можно привести программу «Mie Plot», созданную профессором Филиппом Лавеном [4]. Вид интерфейса приведен на рис. 2. Здесь показана вычисленная индикатриса рассеянного «красного» света (длина волны  $\lambda = 0,65$  мкм) для капли воды диаметром 8 мкм.

На рис. 3. представлен фрагмент расчётной зависимости интенсивности рассеянного частицей света от её размера в заданном телесном угле (рассеяние в сторону от падающего на частицу потока света). Из этого рисунка для вышеприведенного случая видно, что в телесном угле от 60 до 120 градусов при изменении размера капель воды от 0,3 до 10 мкм интенсивность рассеянного света изменяется почти на три порядка.

Эти сведения важны при конструировании фотоэлектрических счётчиков частиц. Однако использование лазерных диодов, как источников света, заставило принимать меры для правильного освещения потока частиц с целью получения точного соответствия между размером частицы и регистрируемым фотоприёмником рассеянным ею светом. Дело в том, что луч света в области движения частиц должен иметь однородную интенсивность, что довольно трудно осуществить на практике с потоком света от лазерных диодов, которые излучают так, что распределение интенсивности света по их сечению имеет вид кривой Гаусса. В противном случае точность измерения размеров частиц ухуд-

шается. Во многих случаях можно регистрировать лишь частицы, проходящие вблизи максимума интенсивности потока света.

В экологии, как уже упоминалось выше, принято измерять не счётную, а массовую концентрацию в связи с использованием вплоть до настоящего времени метода осаждения частиц на фильтре. Измеряемая приборами счётная концентрация частиц качественно связана с массовой концентрацией, которая может быть точно рассчитана на основании счётной, если частицы сферичны и известна их плотность. Поэтому использование счётчиков аэрозольных частиц важно в экологии. Отметим важное преимущество счётчиков при таких измерениях – ими можно измерять очень малую концентрацию аэрозолей. А вот фильтровальный метод для таких измерений малопригоден, так как необходимо прокачивать через аналитический фильтр значительный объём исследуемого воздуха, чтобы получить на нем ощутимое количество осадка для взвешивания.

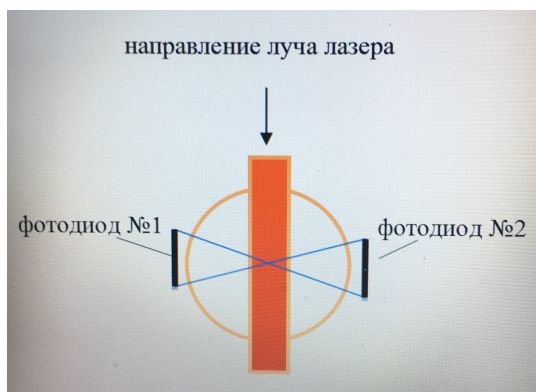
Технически при измерениях счётчиками каждый зафиксированный импульс, соответствующий проходящей через лазерный луч частице, обрабатывается микроконтроллером и рассчитывается её размер. Затем может быть оценена масса каждой частицы исходя из предполагаемой плотности частиц, и массы всех этих частиц суммируются. Само значение плотности в этих расчётах всегда под вопросом, поэтому оно задаётся в качестве параметра. В некоторых случаях плотность частиц известна, и поэтому измерения счётчиками массовой концентрации аэрозоля вполне оправдано. Общей практикой является введение в счётчик опции «плотность частиц», которая изменяет расчёты микроконтроллером размеров частиц.

При проведении измерений в неизвестных природных и производственных условиях принято считать, что плотность частиц равна  $2.6 \text{ г/см}^3$ . Это значение считается типичным для аэрозолей, образующихся за счет воздействия ветра на сухую почву.

Счётчики частиц аэрозолей, измеряющие численную концентрацию, нашли широкое применение в технологии для контроля чистоты воздуха, например, при производстве лекарств и электронных компонент. Некоторые из современных счётчиков частиц уже используются в экологии для измерений загрязнения воздуха взвешенными частицами. Точность же измерений такими счётчиками прямо зависит от условий взаимодействия частиц с системой регистрации и анализа импульсов.

В настоящей статье описан оригинальный счётчик частиц аэрозоля, предназначенный для экологических измерений (и не только). В конструкции счётчика, имеющего название ИЗ-124 (измеритель запылённости), используется новый метод регистрации частиц в центральной зоне лазерного луча. Схема измерений рассеянного частицами света при пересечении ими луча приведена на рис. 4. Лазер освещает поток аэрозоля, но непосредственно вблизи луча напротив друг друга установлены два фотодиода (№1 и №2), которые одновременно регистрируют свет, рассеянный каждой частицей. Если частица проходит через центральную зону лазерного луча, то на фотодиодах возникнут практически одинаковые по амплитуде сигналы. Если же частица смещена относительно центральной линии луча, то амплитуды сигналов будут разными. Электронный





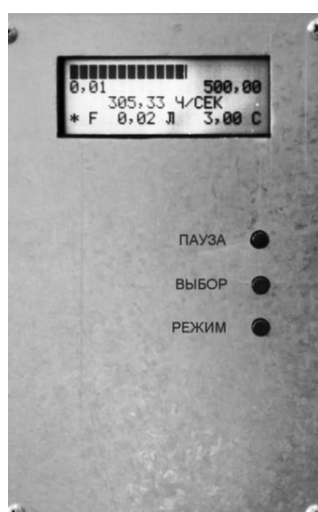
**Рис. 4.** Схема измерительного объема счётчика аэрозольных частиц ИЗ-124

Каждый имеет размер фотоприёмной зоны 3×3 мм. Исходя из этих параметров, легко рассчитать изменение телесных углов, направленных на фотодиоды от разных точек внутри луча и, следовательно, найти разницу в энергиях рассеянного частицами света. Как показали измерения с использованием монодисперсного аэрозоля, счётчик способен регистрировать частицы в диапазоне диаметров от  $\approx 0,3$  мкм до 10 мкм.

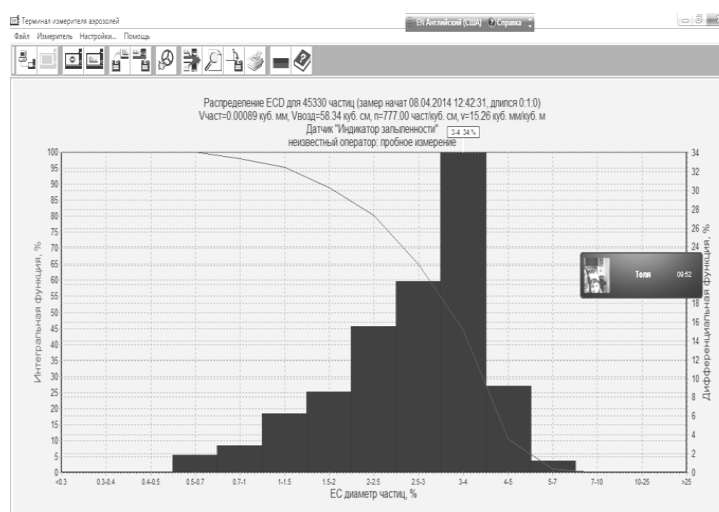
Результаты измерений представляются в различных вариантах: либо на встроенном в счётчик жидкокристаллическом дисплее (автономный вариант, см. Рис.5), либо на экране состыкованного с прибором компьютера (см. Рис. 6). В автономном варианте интерфейс счётчика ИЗ-124 весьма информативный, позволяющий использовать три вида отображения информации с индикацией объема прокаченного через счётчик воздуха за задаваемое время измерения, числа частиц, подсчитанных за секунду (частиц/с), численной концентрации (частиц/см<sup>3</sup>), либо массовой концентрации (в единицах мкг/см<sup>3</sup>). Предусмотрено отображение измерений по трем фракциям: частиц, больших по диаметру, чем 0,5 мкм; больших, чем 1,0 мкм и больших, чем 2,5 мкм при задаваемых оператором различных плотностей вещества частиц (дорожной пыли, воды,

блок преобразует, сигналы в цифровую форму и сравнивает их между собой. При некоторой заданной разнице сигналов они не будут учитываться, и, следовательно, счётчик будет регистрировать частицы, находящиеся в равномерно освещенной зоне лазерного луча.

В разработанном счётчике использован лазер мощностью около 10 мВт, создающий плоский луч толщиной  $\sim 100$  мкм и шириной 500 мкм. Фотодиоды установлены на расстоянии 2 мм от



**Рис. 5.** Общий вид опытного образца счётчика ИЗ-124



**Рис.6.** Пример распределения частиц по размерам аэрозоля хлористого аммония, замеренного счётчиком

песка, оливкового масла, глицерина, латекса [для калибровки], пшеничной муки, сахара, цемента, неизвестного вещества).

В варианте состыковки счётчика с компьютером управление прибором передаётся этому компьютеру, программа для которого легко осваивается пользователем и представляется на экране в удобной информативной форме (см. Рис. 6).



**Рис. 7.** Сопоставление результатов шести измерений массовой концентрации аэрозоля, проведенных в камере весовым методом (1) и счётчиком частиц ИЗ-124 (2)

Проверка работы счётчика по измерению массовой концентрации проводилась на экспериментальном стенде, состоящем из аэрозольной камеры объёмом около 400 л. Она заполнялась аэрозолем, получаемым методом возгонки канифоли (плотность его  $2.65 \text{ г}/\text{см}^3$ ). Массовая концентрация аэрозоля определялась как по стандартной методике весовым методом (при помощи взвешивания аналитических фильтров до и после опыта), так и оперативно счётчиком ИЗ-124. На рис. 7 показаны сравнительные данные из шести опытов (имеющих обозначения на

оси абсцисс T1, T2, ...T5, T6).

Проведенные опыты показали хорошее совпадение (в рамках погрешности измерений) данных измерений «точным» весовым методом и оптическим счётчиком. А также что, во-первых, разработанный счётчик частиц аэрозолей характеризуется довольно высокой чувствительностью и способен выделять из измеряемых аэрозолей отдельные фракции частиц; во-вторых, встроенный в него микроконтроллер позволяет суммировать данные по отдельным фракциям частиц и получать значения массовой концентрации аэрозоля.

Цифровые методы обработки данных с помощью сетей связи дают возможность вести в режиме реального времени управление приборами и осуществлять мониторинг экологической обстановки. Современная элементная база в виде лазерных диодов, высокочувствительных фотоприёмников и микроконтроллеров даёт возможность создать малые по габаритам приборы с автономным питанием. Их довольно просто устанавливать в самых разных точках, и тем самым организовать динамический мониторинг загрязнения воздуха взвешенными частицами, как на отдельных предприятиях, так и в регионах.

Применительно к описанному выше фотоэлектрическому счётчику частиц марки ИЗ-124 разработана программа создания сети для мониторинга запылённости воздушного бассейна, фрагмент которой [5] выставлен на сайте «Enterprise Europe network» – глобального международного объединения, в которое входят предприятия 70-ти стран мира [6].

### Литература:

1. Украинская система мониторинга качества воздуха не соответствует требованиям ЕС. 29.03.2019. // <http://zoryanyu.tv/articles/society/ukrainska-sistema-monitoringu-yakosti-povitrya-ne-vidpovida-vimogam-s/>
2. Киев нуждается в мониторинге качества атмосферного воздуха. <http://r-f.ch/ru/media/2518>
3. *Беляев С. П., Никифорова Н. К., Смирнов В. В., Щелчков Г. И.* Оптико-электронные методы изучения аэрозолей. – М.: Энергоздат, 1981. – 232с.
4. Компьютерная программа Mie Plot для расчета рассеяния света от сферы с использованием теории Ми // <http://www.philiplaven.com/mieplot.htm>
5. Enterprise Europe network. Technology Offer – Profile [https://docs.google.com/document/d/1Yp7GBKpk2yIhaWsFp7lZgw-aX4prQKKQywG\\_SlPhu7U/edit?ts=5cc0bcf2](https://docs.google.com/document/d/1Yp7GBKpk2yIhaWsFp7lZgw-aX4prQKKQywG_SlPhu7U/edit?ts=5cc0bcf2)
6. EEN Ukraine // <http://www.iop.kiev.ua/~een/>

***Kontush S. M., Shyngarov G. L., Chernysh B. B., Mashnenko K. V.***

### **On-line optical measurements of the mass concentration of aerosols in ecology**

#### SUMMARY

*The article provides a brief retrospective of methods for determining the dust content of atmospheric air and their modern implementation in optical particle counters. It is shown that the operational control of the mass concentration of the dispersed component of the atmosphere is now highly relevant. Unlike the classic, the most accurate "weight method", the use of photoelectric particle counters allows you to measure the mass concentration of aerosol pollution by fractions of the dust component. Such measurements are much more informative in ecology, since they take into account the specifics of the harmful effects of anthropogenic aerosol on humans and animals.*

*The features of the optical method of detecting and analyzing particles by modern aerosol counters that have laser light sources in the registration circuits are considered. The heterogeneity of the luminous flux, which is natural for lasers and leads to considerable measurement errors, forces developers to look for ways to take into account or neutralize this effect not with expensive optical elements, but with the help of microprocessors. This article describes an original method for registering particles in an aerosol counter using two photo-detectors. The laser light reflected from the particles under study is converted by these photo-sensors into electrical pulses, which are analyzed by a signal matching circuit using a specific algorithm.*

*The prototype of the portable device made by the authors of the article, which implements this method, was compared with the classical "weight method" to determine the mass concentration of particles in a special aerosol chamber. Within the framework of measurement errors, a good agreement between the obtained data is shown. This meter, which is the first domestic analyzer of air dispersed composition, allows you to transmit the received information in a digital form via wireless networks to monitor the environmental situation in various regions. In relation to this photoelectric device, a program has been developed for creating a network for monitoring the dust content of an air basin, a fragment of which is displayed on the website of the global international association Enterprise Europe network, which includes enterprises in seventy countries of the world.*

**Key words:** *optical particle counters, aerosols, atmosphere monitoring*

**Контуш С. М., Шингарьов Г. Л., Черниш Б. Б., Машиненко К. В.**  
**On-line оптичні вимірювання масової концентрації аерозолів в екології**

АНОТАЦІЯ

*У статті наведено коротку ретроспективу методів визначення запиленості атмосферного повітря та їх сучасного втілення в оптичних лічильниках частинок. Показано актуальність оперативного контролю масової концентрації дисперсної складової атмосфери. На відміну від класичного, найбільш точного «вагового методу», застосування фотоелектричних лічильників частинок дозволяє вимірювати масову концентрацію аерозольного забруднення по фракціям пилової компоненти. Такі вимірювання значно інформативніше в екології, оскільки вони враховують специфіку шкідливого впливу антропогенного аерозолю на людину і тварин.*

*Розглянуто особливості оптичного методу реєстрації та аналізу частинок сучасними аерозольними лічильниками, що мають у схемах реєстрації лазерні джерела світла. Природна для лазерів неоднорідність світлового потоку, що призводить до малих похибок вимірювань, змушує розробників шукати способи врахування, або нейтралізації цього ефекту не дорогими оптичними елементами, а за допомогою мікропроцесорів. У даній статті описано оригінальний спосіб реєстрації частинок в аерозольному лічильнику, в якому використовуються два фотоприймачи. Відбитий від досліджуваних частинок лазерне світло, перетворюється цими фотодатчиками в електричні імпульси, які аналізуються схемою порівняння сигналів за певним алгоритмом.*

*Виготовлений авторами статті дослідний зразок портативного приладу, що реалізує даний спосіб, пройшов порівняльний аналіз з класичним «ваговим методом» за визначення масової концентрації частинок у спеціальній аерозольній камері. Показано гарну відповідність між отриманими даними у рамках похибок вимірювань. Цей лічильник, який є першим вітчизняним аналізатором дисперсної складової повітря, дозволяє передавати через бездротові мережі отриману інформацію у цифровому вигляді для моніторингу екологічної обстановки у різних регіонах. Для цього фотоелектричного приладу розроблено програму створення мережі для моніторингу запиленості повітряного басейну. Фрагмент цієї програми виставлено на сайті глобального міжнародного об'єднання «Enterprise Europe network», до якого входять підприємства сімдесяти країн світу.*

**Ключові слова:** оптичні лічильники частинок, аерозолі, моніторинг атмосфери

## АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

<b>Б</b>		<b>М</b>	
Банак В. Д.	5	Машненко К. В.	180
Бекшаєв О. Я.	169	<b>О</b>	
Бодня О. С.	80	Оружейников А. І.	98, 116
Британ А. В.	71	<b>Р</b>	
<b>В</b>		Роганков В. Б.	14, 30
Вербінська Г. М.	71	Роганков О. В.	14, 30
Вергун Л. Ю.	49	<b>С</b>	
Вишняков В. І.	124, 160	Семенова О. Н.	98, 116
<b>Г</b>		Січкач Т. Г.	5
Глауберман М. А.	80	Стасюк І. М.	5
<b>Д</b>		<b>Т</b>	
Дараков Д. С.	124	Троць В. І.	5
Дойков Д. Н.	138	<b>Х</b>	
Дорошенко О.В.	80	Халак В. Ф.	80
Драган Г. С.	153	<b>Ч</b>	
<b>Е</b>		Черненко О. С.	55, 62, 107
Еннан А. А.-А.	124, 160	Черниш Б. Б.	180
<b>І</b>		Чікункова Т. О.	14, 30
Іоргов О. І.	153	<b>Ш</b>	
<b>К</b>		Швець М. В.	14,30
Кадхім А. М.	107	Швець О. І.	98, 116
Калінчак В. В.	55, 62, 107	Шестопапов К. О.	80
Калугін В. В.	169	Шингарев Г. Л.	180
Карбовський В. Л.	71	<b>Щ</b>	
Клещонок Т. В.	71	<b>З</b>	
Козицкий С. В.	160	<b>Ж</b>	
Козін В.С.	91	<b>И</b>	
Козловцев С. В.	107	<b>Й</b>	
Колесников К. В.	153	<b>К</b>	
Контуш С. М.	169, 180	<b>Л</b>	
Копит М. М.	55, 62	<b>Л</b>	
Копит М. Х.	55, 62	<b>Л</b>	
Куземко Р. Д.	107	<b>Л</b>	

## NAME INDEX

<b>B</b>		<b>M</b>	
Banak V. D.	5	Mashnenko K. V.	180
Bekshaev A.Y.	169	<b>O</b>	
Bodnia A. S.	80	Oruzheynikov O. I.	98, 116
Brytan A. V.	71	<b>R</b>	
<b>C</b>		Rogankov O.V.	14, 30
Chernenko A. S.	55, 62, 107	Rogankov V.B.	14, 30
Chernysh B. B.	180	<b>S</b>	
Chikunkova T.A.	14, 30	Semenova O. N.	98, 106
<b>D</b>		Shestopalov K. O.	80
Darakov D. S.	124	Shvets M.V.	14, 30
Doikov D. N.	138	Shvets O. I.	98, 106
Doroshenko A. V.	80	Shyngarov G. L.	180
Dragan G. S.	153	Sichkar T.G.	5
<b>E</b>		Stasiyk I.M.	5
Ennan A. A.-A.	124, 160	<b>T</b>	
<b>G</b>		Trots V.I.	5
Glauberman M. A.	80	<b>V</b>	
<b>I</b>		Verbinska G. M.	71
Iorgov A. I.	153	Vergun L.Yu.	49
<b>K</b>		Vishnyakov V. I.	124, 160
Kadhim A. M.	107		
Kalinchak V. V.	55, 62, 107		
Kalugin V.V.	169		
Karbovskiy V. L.	71		
Khalak V. F.	80		
Kleshchonok T. V.	71		
Kolesnikov K. V.	153		
Kontush S. M.	169, 180		
Kopyt N. Kh.	55, 62		
Kopyt N. N.	55, 62		
Kozin V. S.	91		
Kozlovchev S. V.	107		
Kozytskyi S. V.	160		
Kuzemko R. D.	107		

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ СТАТЕЙ

1. У науковому збірнику публікуються статті з оригінальними результатами наукових досліджень з тематики:

- випаровування, конденсація, коагуляція і електрична зарядка аерозолів, механізми їх утворення і переносу;
- горіння аеродисперсних систем;
- тепломасообмін і газодинамічні явища в дисперсних системах при фазових і хімічних перетвореннях;
- низькотемпературна плазма з конденсованою дисперсною фазою.

2. Статті з результатами досліджень, виконаними в організаціях, подаються з дозволом цієї організації на публікацію і супровідним листом. Рукопис підписується авторами (автором). На окремому листі необхідно вказати прізвище, ім'я, по батькові, місце роботи, посаду, контактні телефони і адреси (електронний і поштовий).

3. Текст статей представляється в двох екземплярах на українській, російській або англійській мові з двома анотаціями на двох (з трьох вказаних) мовах, відмінних від мови оригіналу статті і електронним файлом на електронну адресу редакції. Файл створюється в Word і повинен містити текст статті, анотацію і рисунки. Назва файлу утворюється від прізвища першого автора.

4. Статті проходять наукове рецензування. У разі негативної рецензії стаття присилається на доопрацювання або відхиляється.

### Оформлення статті

Матеріал статті повинен бути викладений в такій послідовності:

- 1) номер УДК;
- 2) ініціали і прізвища авторів;
- 3) назва організації (й), що представляє (ють) статтю (якщо організацій більше, ніж одна, після прізвища кожного автора ставиться знак виноски (1, 2 і т. д.), а нижче указуються всі організації, назви міст, електронна пошта одного з авторів;
- 4) назва статті;
- 5) анотація;
- 6) текст статті;
- 7) література;
- 8) анотації на 2-х згаданих вище мовах, відмінних від мови оригіналу статті, з прізвищами і ініціалами авторів і назвою статті.

Об'єм статті, включаючи рисунки, літературу, анотації, не повинен перевищувати 10 сторінок тексту, надрукованого на комп'ютері через 1 інтервал (з розміром букв 14 pt). Поля: ліве – 20 мм, праве 20 мм, вверху 20 мм, внизу 20 мм. Назва статті, прізвища авторів і назва організацій друкуються буквами, розміром 14 pt з міжрядковою відстанню між УДК, назвою статті і прізвищами авторів 1.5 інтервалу.

**Формули:** Набираються шрифтом розміру 14 пунктів. Розміри формул однакові по всьому тексту. Слід уникати індексів у індексів і ступенів у ступенів. Застосовується скрізна нумерація формул: (1), (2) і так далі. Грецькі букви та позначення хімічних формул завжди прямі. Вектори і матриці набирати напівжирним прямим шрифтом (стрілка над вектором не використовується). Індеси (латинські букви) у формулах набираються курсивом, за винятком скорочень слів типу *min*, *max*, *eff*, а також нуля, які 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 rscx форматі або іншому поширеному форматі. Під рисунком друкується відповідний підпис. Написи, що ускладнюють сприйняття рисунку, замінювати цифровими або буквеними позначеннями і переносити в текст статті або в підпис під рисунком. Всі позначення на рисунку повинні відповідати позначенням в тексті. Нумерацію кривих на рисунку вести зверху вниз, зліва направо. Розмір рисунка повинен бути не менше 50x50 мм і не більше 100x100 мм.

**Література.** Після тексту статті через 2 інтервали друкується список літературних джерел, 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 56*

*Науковий збірник*

*Російською, українською та англійською мовами*

Головний редактор **В.В. Калінчак**

Підписано до друку 21.06.2019. Формат 60x84/16.  
Умов.-друк. арк. 11.39. Тираж 100 прим.  
Зам. № 1939.

Надруковано з готового оригінал-макету

Видавець і виготовлювач  
Одеський національний університет  
імені І.І. Мечникова  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.

Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12  
Тел.: (048) 723 28 39. E-mail: [druk@onu.edu.ua](mailto:druk@onu.edu.ua)

