

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

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

**Фізика  
аеродисперсних  
систем**

**Physics  
of aerodisperse  
systems**

**ВИПУСК**

**58**

**VOLUME**

Науковий збірник

Collection of papers

***Засновано в 1969 р.***

***Founded in 1969***

**Одеса  
ОНУ  
2020**

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>Дараков Д. С.</b> (Україна)     | (техн. секретар)    |
|                       | <b>Красотова Л. М.</b> (Україна)   | (техн. секретар)    |

Друкується згідно з рішенням вченої ради ОНУ.  
Протокол № 8 від 30 червня 2020 р.

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

**Адреса редакційної колегії:**

65082, Одеса, вул. Пастера, 27,

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,

кафедра 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)  | (Editor-in-Chief)     |
| <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) | (Assistant Editor)    |
| <b>Chernenko A. S.</b> (Ukraine)  | (technical Secretary) |
| <b>Darakov D. S.</b> (Ukraine)    | (technical Secretary) |
| <b>Krasotova L. N.</b> (Ukraine)  | (technical Secretary) |

The journal is published on the decision of the Academic Council of  
Odesa I. I. Mechnikov National University of 30 Juner 2020

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

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

65082, Odesa, Paster str. 27,

Odesa I. I. Mechnikov National University,

Department of 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

*Стіранець М.В.*

Кондуктометричні і оптичні властивості водних розчинів пропано.  
околі їх особливих точок

8

*Січкара Т.Г., Рокицький М.О., Янчевський Л.К., Рокицька Г.В., Урсул К.В., Шут М.І.*

Фізико-механічні та релаксаційні властивості системи ПХТФЕ –  
нанодисперсний графіт

15

*Калінчак В.В., Черненко О.С., Жуковська О.В.*

Потенційний вплив неізотермічності та градієнту концентрації на  
стоксівський рух кульки в водно-гліцериннових розчинах

26

*Vitaly B. Rogankov, Oleg V. Rogankov, Marina V. Shvets.*

Classic origin of mesoscopic critical and boyle's singularities simulated  
by fluctuational potential

34

*Орлов Е.В.*

Сдвиговая вязкость суспензий твердых сферических частиц

51

### ТЕПЛОМАСООБМІН

*Дорошенко А.В., Демьяненко Ю.И., Коваленко С.А., Глауберман М.А.*

Низкотемпературные испарительные воздухоохладители на основе  
тепломасообменных аппаратов с подвижным трехфазным насадоч-  
ным слоем

60

### ФІЗИКА ГОРІННЯ

*Шевчук В.Г., Полетаев Н.И., Стариков М.А., Нимич А.В., Шингарьов Г.Л.*

Радиационные свойства горящих облаков металлических пылей.

Часть 2. Экспериментальные исследования

77

*Черненко О.С., Калінчак В.В., Батуріна А.П.*

Особенности аналитического опису вигорання поруватої частинки коксу

84

### ГАЗОДИНАМІКА

*Khetselius O.Yu., Glushkov A.V., Stepanenko S.N., Sofronkov A.N., Svinarenko Ignatenko A.V.*

New theoretical approach to dynamics of heat-mass-transfer, thermal  
turbulence and air ventilation in atmosphere of an industrial city

93

## ЕЛЕКТРОФІЗИКА

*Дойков Д. Н., Храпатый С. В.*

Эволюция электронной функции распределения по энергиям в запыленной плазме, облучаемой жесткими излучениями. 102

*Семенов А.К.*

Вплив неоднорідності міжфазного шару на перколяційну поведінку провідності дисперсних систем типу ізолятор-провідник 112

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

Ингибирование процесса образования озона при электродуговой сварке металлов в защитном газе. 121

*Копыт Н.Х., Семенов К.И., Копыт Н.Н.*

Электрообмен в системе конденсированная дисперсная фаза и нагретая частица титана 127

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

Ультрафиолетовое излучение при электродуговой сварке металлов в защитном газе и способ его ослабления. 137

*Іменний покажчик* ..... 148

*Правила для авторів* ..... 150

# CONTENTS

## THERMAL PHYSICS OF DISPERSE SYSTEMS

*Stiranets M.V.*

Conductometric and optical properties of aqueous solutions of propanols near of their singular points 8

*Sichkar T.G., Rokytskyi M.O., Yanchevsky L.K., Rokytska H.V., Ursul K.V., Shut M.I.*

Physical and mechanical, and relaxation properties of the system PCTFE – nanodispersed graphite 15

*Kalinchak V.V., Chernenko A.S., Zhukovskaya A.V.*

Potential influence of nonisothermality and concentration gradient on ball's Stokes motion in aqueous-glycerol solutions 26

*Vitaly B. Rogankov, Oleg V. Rogankov, Marina V. Shvets.*

Classic origin of mesoscopic critical and boyle's singularities simulated by fluctuational potential 34

*Orlov E.V.*

Shear viscosity of hard sphere suspensions 51

## HEAT AND MASS TRANSFER

*Doroshenko A.V., Demyanenko Ya.I., Kovalenko S.A., Glauberman M.A.*

Solar absorption air conditioning systems based on low temperature evaporative air coolers 60

## COMBUSTION PHYSICS

*Shevchuk V.G., Poletaev N.I., Starikov M.A., Nimich A.V., Shynharov G.L.*

Radiation properties of burning clouds of metal dust.  
2. Experimental research 77

*Chernenko A.S., Kalinchak V.V., Baturina A.P*

Features of burning's porous coal coke particles 84

## GASNDYNAMICS

*Khetselius O.Yu., Glushkov A.V., Stepanenko S.N., Sofronkov A.N., Svinarenko A.A., Ignatenko A.V.*

New theoretical approach to dynamics of heat-mass-transfer, thermal turbulence and air ventilation in atmosphere of an industrial city 93

## **ELECTROPHYSICS**

*Doykov D.N., Khrapatyi S.V.*

*Evolution of the electron energy distribution function in a dusty plasma irradiated by hard radiation.* 102

*Semenov A. K.*

Effect of inhomogeneity of the interphase layer on the conductivity percolation behavior of insulator/conductor dispersions 112

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

Inhibition of ozone formation in gas metal arc welding. 121

*Kopyt N.Kh., Semenov K.I., Kopyt N. N.*

Electro-exchange in the system of the condensed dispersed phase and a heated titanium particle 127

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

Ultraviolet radiation during gas metal arc welding and method of its attenuation. 137

*Name index*

149

*Rules for authors*

152

## ТЕПЛОФІЗИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

УДК 539.2

**Стіранець М.В.**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,  
вул. Дворянська 2, Одеса, 65082  
E-mail: [stiranecmarinka@gmail.com](mailto:stiranecmarinka@gmail.com)

### **Кондуктометричні і оптичні властивості водних розчинів пропанолів в околі їх особливих точок**

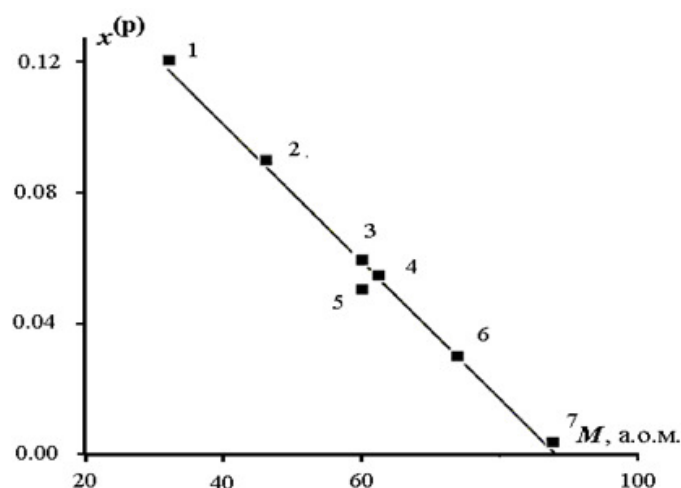
У роботі експериментально досліджується зв'язок кондуктометричних та оптичних характеристик водних розчинів ізомерів пропанолу в околі їх особливої точки. Особливими приймаються точки, у яких: 1) перетинаються криві контракції (відносного надлишкового об'єму) за різних температур; 2) спостерігається аномальний максимум інтенсивності молекулярного розсіяння світла. Дослідження концентраційної поведінки показника заломлення водного розчину ізопропанолу та його кондуктометричних характеристик (провідності  $G$ , електричної ємності  $C$  та діелектричної проникності  $\epsilon$ ) показали відхилення від монотонної залежності симетрично точки з концентрацією  $x = 0,06$  мольної частки, що добре корелює з експериментами по розсіянню світла і свідчить про структурні зміни у системі. Також концентраційна поведінка електрофізичних параметрів абсолютно корелює з встановленням стаціонарних значень при вимірюванні імпедансу. Відхилення кривих від монотонного тренду були отримані після тривалого витримування розчинів (тиждень та більше), необхідного для встановлення рівноважного стану. Показано, що в околі особливої точки розчин стає нестійким, внаслідок чого ступінь оптичної неоднорідності істотно зростає. Утворюється мікронеоднорідна структура й наявна тонка структура аномального піку розсіяння. В статті було запропоновано застосувати опис електричних параметрів нанофлюїдів до чистих молекулярних розчинів, які можуть вважатися в особливій точці колоїдною системою. Кондуктометричні та оптичні особливості корелюють, оскільки на границях мікронеоднорідностей проходять процеси з виникненням подвійного діелектричного шару за рахунок дуже малих кількостей домішок як і у колоїдних системах. Подвійний діелектричний шар відіграє суттєву роль у формуванні провідності та діелектричної проникності водних розчинів пропанолів в околі їх особливих точок.

**Ключові слова:** вода, пропанол, особливі точки, рефракція, кондуктометрія

**Вступ.** Водні розчини різних речовин давно й, мабуть, назавжди зайняли основне місце в житті та технологіях людини в силу багатьох особливостей води. Вода не тільки є основою життя. Вона має визначальний вплив на протікання багатьох фізико-хімічних, біологічних, геологічних і технологічних процесів. Одним із широко досліджуваних ефектів у деяких водних розчинах, наприклад водних розчинах спиртів, є аномальне світлорозсіяння за малих концентрацій спирту, який вперше спостерігав М. Ф. Вукс ще в 60-х роках минулого століття [1-4]. Цей же діапазон концентрацій властивий ряду медичних і промислових застосувань розчинів даного типу.

У роботах [5-8] було показано, що є органічний зв'язок між аномаліями різних фізичних величин у околі точки з концентрацією, що відповідає аномаль-





**Рис. 1.** Залежність координат особливої точки розчинів спиртів  $x^{(p)}$  [7], визначені за аномальним розсіянням світла, від молекулярної маси розчинених спиртів: 1 – метанол; 2 – етанол; 4 – етиленгліколь; 6 – третинний бутанол; 7 – пентанол. В центрі кривої точки відповідають ізомерам: 5 – н-пропанол (пропиловий спирт, 1 – пропанол) та 3 – ізопропанол (2-пропанол).

ному світлорозсіянню, з такою базовою величиною, як густина рідинної системи. При утворенні водно-спиртових розчинів загальний об'єм розчину  $V_{12}$  відрізняється від суми початкових об'ємів  $V_1$  і  $V_2$  його компонентів. Така поведінка розчину характеризується безрозмірним параметром

$$\varphi = \frac{V_{12}}{V_1 + V_2} - 1, \quad (1)$$

який прийнято називати контракцією. Фізично - це відносний надлишковий об'єм, який визначається не тільки відхиленням системи від ідеальної поведінки, а і суто геометричними параметрами молекул.

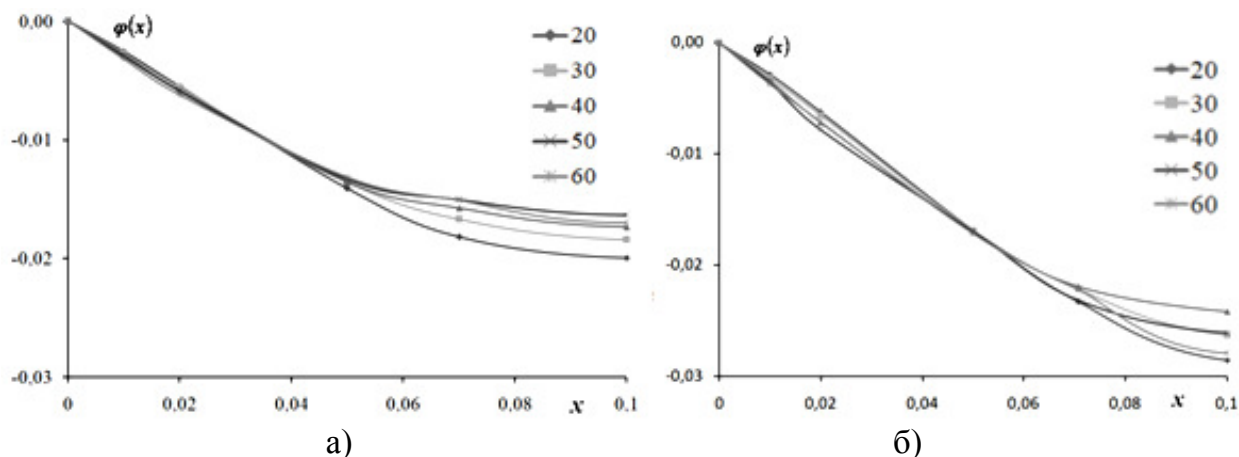
У роботі [9] було встановлено фізичну природу виникнення у водних розчинах спиртів особливих точок та зростання флуктуацій в їх околі, а також запропоновано розв'язання проблеми утворення аномального (низькоконцентраційного) піку молекулярного розсіяння світла у таких розчинах. Було показано, що особливу точку  $x^{(p)}$  можна ввести за умови перетинання температурно-концентраційних залежностей контракції (1). Аналіз літературних даних дозволив отримати залежність координати особливої точки  $x^{(p)}$ , яку визначали за аномальним розсіянням світла для розчинів спиртів гомологічного ряду метанолу [7]. Всі експериментальні дані добре описуються лінійною залежністю від молярної маси спирту (рис. 1), але для розчинів ізомерів пропанолу, які вивчаються у цій роботі концентраційне положення особливої точки дещо відрізняються.

Проведена методом найменших квадратів обробка експериментальних даних дала можливість з похибкою <2% описати цю залежність як

$$x^{(p)} = 0.002(88 - M),$$

де  $M$  – молекулярна маса відповідного спирту.

### 1.Зв'язок контракції, діелектричних та кондуктометричних параметрів водних розчинів пропанолів в околі особливої точки. Ефекти, що



**Рис. 2.** Особливі точки водних розчинів спиртів, визначені по перетину кривих контракцій за температур від 20°C до 60°C: а) пропиловий; б) ізопропиловий спирти. Розраховано за даними густини розчинів по [10].

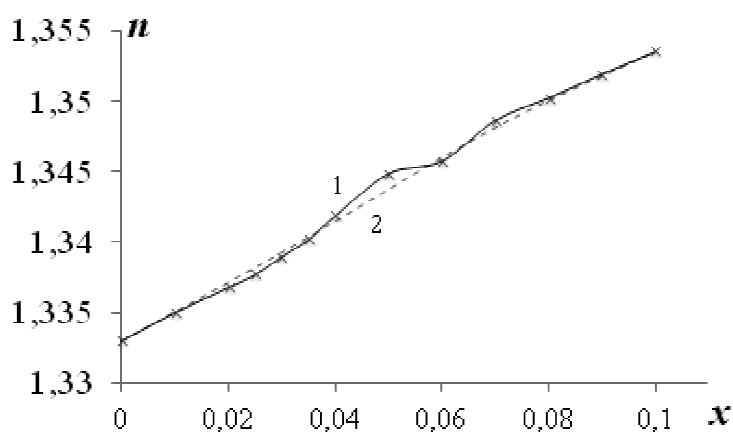
пов'язані з особливостями контракції найбільш ярко проявляються для водних розчинів вода-етанол. Саме на прикладі їх було встановлено природу аномального розсіяння світла у [5,6], зведенням її до виникнення мікронеоднорідної структури у розчинах. На рис.1 очевидно, що особливі точки для ізомерів пропанолу дещо відрізняються, тобто явище обумовлюється не стільки співвідношенням об'ємів молекул (який є пропорційним молекулярній масі) у розчині, а і формою молекул, що впливає на їх питомий (ефективний) об'єм.

Нами було розраховано (див. рис.2) контракції (1) водних розчинів двох ізомерів пропанолу: n-пропанол (пропанол, нормальний пропанол, 1-пропанол) та ізопропанол (2-пропанол). Для цього скористались даними по концентраційним залежностям водних розчинів пропанолів за різних температур [10].

Очевидно, що положення отриманих особливих точок за контракцією дуже близькі до піків аномального розсіяння світла (рис.1). Тобто до них може бути застосована така сама модель фізичного явища, що і для добре досліджених водних розчинів етанолу. Оскільки було показано виникнення мікронеоднорідностей у розчинах в околі особливої точки і наявність тонкої структури аномального піку розсіяння [11], нами було запропоновано застосувати опис електричних параметрів нанофлюїдів [12] до чистих молекулярних розчинів, які можуть вважатися в особливій точці колоїдною системою.

Додатково нами було проведення дослідження концентраційної поведінки показника заломлення водного розчину ізопропанолу та його кондуктометричних характеристик рефрактометра РФ-5, ИРФ-23. На рис. 3 представлено залежність показника заломлення водних розчинів ізопропанолу за температури 25°C. Як і у роботі [13] отримано відхилення від монотонної залежності симетрично точки 0,06 мольної частки, що добре корелює з експериментами по розсіянню світла і свідчить про структурні зміни системи. Підкреслимо, що отримані відхилення були отримані після тривалого витримування розчинів, близько декілька діб, а самі відхилення були значно більшими за точність вимірювання  $\delta n = 0.001$ .

Широке використання у дослідженні розчинів та чистих речовин знайшла кондуктометрія. Вона представляє сукупність великого числа методів вимірю-

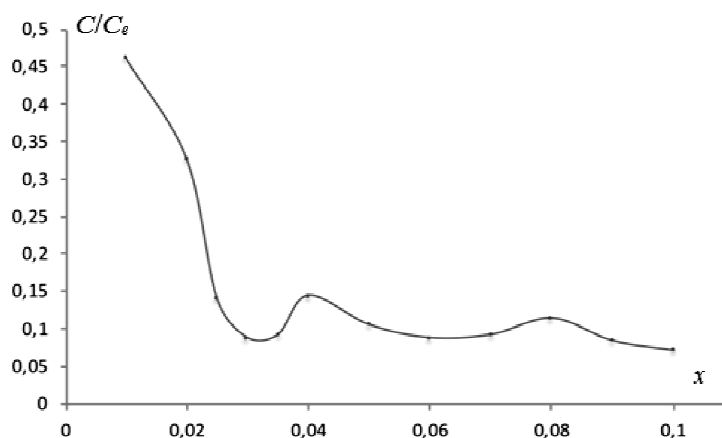


**Рис. 3.** Залежність показник заломлення  $n$  водних розчинів ізопропилового спирту від їх концентрації ( $x$ ) при температурі  $25^{\circ}\text{C}$ : 1 – результати наших вимірів (суцільна лінія), 2 – довідкові дані (пунктирна лінія) [14]. Похибка вимірювання показника заломлення сумірна з позначками на графіку.

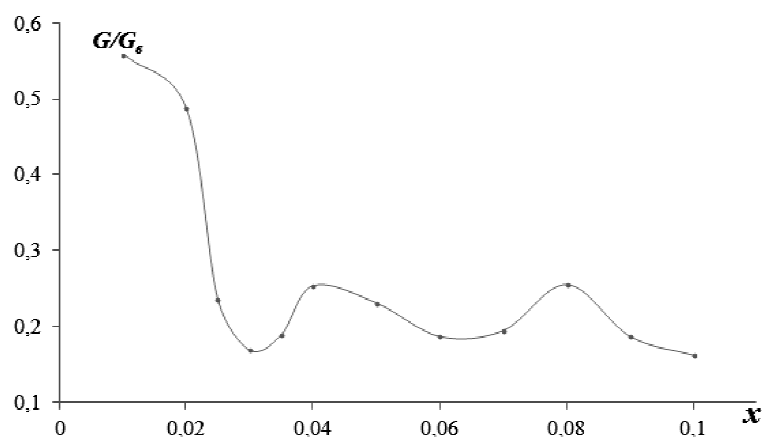
вання переважно активною складовою імпедансу, тобто повного опору комірки з речовиною. Перевагами кондуктометрії є: висока точність і простота методик [15, 16]. У даній роботі нами використовувався низькочастотний контактний метод кондуктометрії.

Дані, які було отримано для водних розчинів ізопропанолу кондуктометриєю у плоскому вимірювальному конденсаторі з платиновими електродами на частоті 1 кГц також показали наявність двох піків. Вони так само, як і для залежностей показника заломлення, розташовані симетрично точки 0,06 мольної частки (див. рис. 4, рис. 5). Межа допустимої основної похибки 0,1%. Концентраційна поведінка електрофізичних параметрів (ємності та електропровідності) абсолютно корелює з встановленням стаціонарних значень при вимірюванні імпедансу.

Таким чином, з результатів, представлених на рис.4 та рис.5 можна довести, що у водних розчинах, дійсно, утворюється мікронеоднорідна структура, а кондуктометричні та оптичні особливості корелюють, оскільки на границях мікронеоднорідностей проходять такі саме процеси з виникненням подвійного ді-



**Рис. 4.** Концентраційна залежність для водних розчинів ізопропанолу відносної ємності ( $C/C_e$ , де  $C_e$  – ємність при заповненні приладу чистою водою) конденсаторної комірки з платиновими електродами. Температура  $25^{\circ}\text{C}$ .



**Рис. 5.** Концентраційна залежність для водних розчинів ізопропанолу відносної провідності ( $G/G_0$ , де  $G_0$  – провідність при заповненні приладу чистою водою) конденсаторної комірки з платиновими електродами. Температура 25°C.

електричного шару за рахунок дуже малих кількостей домішок як і у колоїдах. Подібні залежності провідності та діелектричної проникності у нанофлюїдах  $Al_2O_3$  у ізопропанолі було добре досліджено та пояснено у [12].

**Висновки.** Нами було показано, що: 1) для встановлення рівноважного стану у низькоконцентраційних водних розчинах ізопропанолу так як і для розчинів вода-етанол [9] необхідно досить великий проміжок часу - декілька діб; 2) положення аномального (низькоконцентраційного) піку молекулярного розсіювання світла корелює з результатами аналізу контракції водних розчинів ізопропанолу та виявленими в даній області особливостями їх оптичних та кондуктометричних характеристик; 3) збіг поведінки термодинамічних, оптичних та електрофізичних характеристик розчинів вода-пропанол є проявом їх структурних особливостей та схожістю мікронеоднорідного розчину з дійсними колоїдними системами (нанофлюїдами).

#### Література:

1. Вукс М. Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах – Л.: ЛГУ, 1977. – 320 с.
2. Фабелинский И. Л. Молекулярное рассеяние света – М.: Высшая школа, 1965. – 512 с.
3. Анисимов М. А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах – Москва: Наука, 1987. – 271с.
4. Вукс М.Ф., Шурупова Л. В. Рассеяние света растворами пропиловых спиртов в воде и тяжелой воде // Журнал структурной химии. – 1971. – Т. 12. – С. 712-713.
5. Gotsulskiy V. Ya., Malomuzh N. P., Chechko V. E. Particular Points of Water-Alcohol Solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2015. – Vol. 89, № 2. – P. 207-213.
6. Gotsulskiy V. Ya., Malomuzh N. P., Chechko V. E. Features of the Temperature and Concentration Dependences of the Contraction of Aqueous Solutions of Ethanol // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – Vol. 87, № 10. – P. 1638-1644.

7. *Bulavin L. A., Gotsulskiy V. Ya., Chechko V. E.* Peculiarities in the establishment of equilibrium state in diluted aqueous solutions of glicerol // Ukrainian Journal of Physics. – 2014. – Vol. 59, № 7. – P. 689-695.
8. *Гоцульський В. Я., Чечко В. Є., Мельник Ю. А.* Природа розсіяння світла водними розчинами спиртів в околі їх особливих точок // Український фізичний журнал. – 2015. – № 8. – С. 782-794.
9. *Bulavin L. A., Gotsulsky V. Ya., Malomuzh N. P., and Chechko V. E.* Relaxation and equilibrium properties of dilute aqueous solutions of alcohols // Russian Chemical Bulletin. – 2016. – Vol. 65 – P. 851-876.
10. *Pang F. M., Seng C. E., Teng T. T., and Ibrahim M. H.* Densities and viscosities of aqueous solutions of 1-propanol and 2-propanol at temperatures from 293.15 K to 333.15 K // Journal of Molecular Liquids. – 2007. – Vol. 136. – P. 71-78.
11. *Гоцульський В. Я., Свечнікова О. С., Стіранець М. В.* Тонка структура низькоконцентраційного піку розсіяння світла водними розчинами етанолу // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія фізико-математичні науки. – 2015. – №2. – С. 255-258.
12. *Sushko M. Ya, Gotsulsky V. Y., Stiranets M. V.* Finding the effective structure parameters for suspensions of nano-sized insulating particles from low-frequency impedance measurements // Journal of Molecular Liquids – 2016. – Vol. 222. – P. 1051-1060.
13. *Булавін Л. А., Гоцульський В. Я., Маломуж М. П., Стіранець М. В.* Рефракто-метрія водних розчинів етанолу поблизу особливої крапки контракції // Український фізичний журнал. – 2015. – Т. 60, №11. – С. 1109-1115.
14. *Справочник химика Т.3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. / Под. ред. Никольского Б. П. – М.: Химия, 1965. – 1008 с.*
15. *Будников Г. К., Майстренко В. Н., Вяселев М. Р.* Основы современного электрохимического анализа – М.: Мир. Бином ЛЗ, 2003. – 592с.
16. *Гриликес М. С., Филановский Б. К.* Контактная кондуктометрия – Л.: Химия, 1980. – 476 с.

### **Стіранець М.В.**

## **Кондуктометрические и оптические свойства водных растворов пропанолов в окрестности их особых точек**

### **АННОТАЦИЯ**

*В работе экспериментально исследуется связь кондуктометрических и оптических характеристик водных растворов изомеров пропанола в области их особой точки. Особыми принимаются точки, в которых: 1) пересекаются кривые контракции (относительного избыточного объема) при различных температурах; 2) наблюдается аномальный максимум интенсивности молекулярного рассеяния света. Исследование концентрационного поведения показателя преломления водного раствора изопропанола и его кондуктометрических характеристик (проводимости  $G$ , электрической ёмкости  $C$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ ) показали отклонения от монотонной зависимости симметрично точки с концентрацией спирта  $x = 0,06$  мольной доли, хорошо коррелирует с экспериментами по рассеянию света и свидетельствует о структурных изменениях в системе. Также концентрационное поведение электрофизических параметров абсолютно коррелирует с установлением стационарных значений при измерении импеданса. Отклонения от монотонного тренда кривых были получены после длительного выдерживания растворов (неделя и более), необходимого для установления равновесного состояния. Показано, что в окрестности особой точки раствор стано-*

вится неустойчивым, вследствие чего степень оптической неоднородности существенно возрастает. Образуется микронеоднородная структура и присутствует тонкая структура аномального пика рассеяния. В статье было предложено применить описание электрических параметров нанофлюидов для чистых молекулярных растворов, которые могут считаться в особой точке коллоидной системой. Кондуктометрические и оптические особенности коррелируют, поскольку на границах микронеоднородностей проходят процессы с возникновением двойного диэлектрического слоя за счет очень маленького количества примесей, как и в коллоидных системах. Двойной диэлектрический слой играет существенную роль в формировании проводимости и диэлектрической проницаемости водных растворов пропанолов в окрестности их особых точек.

**Ключевые слова:** вода, пропанол, особые точки, рефракция, кондуктометрия

**Stiranets M.V.**

### **Conductometric and optical properties of aqueous solutions of propanols near of their singular points**

#### SUMMARY

*In the work, the relationship between the conductometric and optical characteristics of aqueous solutions of propanol isomers near of their singular point is experimentally investigated. Peculiar points are taken at which: 1) the contraction curves (relative excess volume) intersect at different temperatures; 2) an abnormal maximum of the intensity of molecular light scattering is observed. The study of the concentration behavior of the refractive index of an aqueous solution of isopropanol and its conductometric characteristics (conductivity  $G$ , electrical capacitance  $C$  and dielectric permittivity  $\epsilon$ ) showed deviations from the monotonic dependence of the point symmetrically with the alcohol concentration  $x = 0,06$ , correlates well with experiments on light scattering and indicates structural changes in the system. Also, concentration behavior electrophysical parameters absolutely correlated with the setting of fixed values for the impedance measurement. Deviations from the monotonous trend of the curves were obtained after prolonged aging of the solutions (a week or more) necessary to establish an equilibrium state. It is shown that the solution becomes unstable in a vicinity of the special point, so that the degree of optical inhomogeneity considerably increases. A microinhomogeneous structure is formed and a fine structure of the anomalous scattering peak is present. The article proposed the use of a description of the electrical parameters of nanofluids for pure molecular solutions, which can be considered at a particular point as a colloidal system. Conductometric and optical features correlate, since processes with the appearance of a double dielectric layer due to a very small amount of impurities occur at the boundaries of microinhomogeneities, as in colloidal systems. The double dielectric layer plays an essential role in the formation of the conductivity and permittivity of aqueous solutions of propanols in the vicinity of their singular points.*

**Key words:** water, propanol, peculiar points, refraction, conductometry

УДК 678.01:534+678.046.2

**Січкара Т.Г., Рокицький М.О., Янчевський Л.К., Рокицька Г.В.,  
Урсул К.В., Шут М.І.**

*НПУ імені М.П. Драгоманова, м. Київ, Україна  
01601, вул. Пирогова, 9, Київ, Україна  
E-mail: maksalrokitkiy@gmail.com*

### **Фізико-механічні та релаксаційні властивості системи ПХТФЕ – нанодисперсний графіт**

*Ультразвуковим методом досліджувався вплив нанорозмірного карбонового наповнювача на фізико-механічні та релаксаційні властивості полімерного композиту на основі поліхлортрифторетилену. Нанорозмірний наповнювач отримували шляхом ультразвукової диспергації терморозширеного графіту. Розроблено і описано методіку попереднього визначення порогу перколяції. Досліджена інверсія механічних властивостей композитів при переході через поріг перколяції. Показано, що при виготовленні композитів недоцільно використовувати концентрації, що значно перевищують поріг перколяції, оскільки це приводить до коагуляції частинок наповнювача та розрихлення матриці.*

**Ключові слова:** полімер, поліхлортрифторетилен, терморозширений графіт, модуль пружності, поглинання.

**1. Постановка задачі.** Підвищений інтерес до розробки і вивчення властивостей полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) зумовлений можливістю суттєвого поліпшення фізичних властивостей композицій по відношенню до вихідних компонентів. ПКМ можуть набувати унікальних властивостей, які визначаються властивостями як полімерної матриці, так і наповнювача.

Створення композиційних матеріалів має базуватись на використанні наповнювача в ультрадисперсному стані, коли їх розмір стає співрозмірним з радіусом дії сил міжатомної взаємодії. Використання нанорозмірних складових для одержання композиційних матеріалів дозволяє регулювати їх фазовий стан і структуру. Одним із важливих факторів, що призводить до поліпшення їх функціональних властивостей є також рівномірний розподіл високодисперсних частинок в полімерній матриці при одержанні ПКМ.

Використання графітових матеріалів в якості наповнювачів є надзвичайно перспективним. ПКМ на основі графітомістких матеріалів викликають зацікавленість ще й тому, що вони мають властивості металів (високі електропровідність та теплопровідність) і, разом з тим, такі характеристики, як низька питома вага, корозійна стійкість, інертність по відношенню до багатьох агресивних середовищ тощо.

Особливе місце серед вуглецевих матеріалів займає терморозширений графіт (ТРГ), отриманий шляхом глибокої термохімічної обробки природного дисперсного графіту [1, 2], що супроводжується розділенням графітових шарів. Відсутність функціональних груп на поверхні графітових пластинок сприяє агрегуванню матеріалу в кластери мікронного розміру. Наповнені ТРГ матері-

али відрізняються високою анізотропією фізичних властивостей [3]. Вздовж графітових площин коефіцієнт теплопровідності досягає рівня теплопровідності міді, а в перпендикулярному напрямі може бути на два порядки менше.

Встановлено, що в різних ПКМ на основі полімер + ТРГ поріг перколяції (перехід з електрично непровідного в провідний стан) відбувається при досить низьких концентраціях ТРГ. Величина порогу перколяції залежить від хімічної природи компонентів, їх властивостей, технологічних умов приготування та методів випробування. Наявність досить низьких порогів перколяції в компози-тах з ТРГ свідчить про схильність його частинок до ефективного (з точки зору електропереносу) макроструктурування в середовищі полімерної матриці.

**Метою даної роботи** було з'ясування впливу нанорозмірного наповнювача на властивості ПКМ та дослідження фізико-механічних властивостей системи поліхлортрифторетилен + нанокарбон.

Поліхлортрифторетилен (ПХТФЕ, торгова марка – фторопласт-3) – типовий представник класу кристалоаморфних полімерів. Він зручний для дослідження фізико-механічних властивостей, тепло- і електропереносу та молекулярної рухливості. Макромолекули ПХТФЕ побудовані з принципово здатних до кристалізації лінійних гнучких ланцюгів.

Мономерна ланка ПХТФЕ є асиметричною, має постійний дипольний момент. Завдяки наявності більш об'ємного порівняно з фтором атому хлору (ковалентні радіуси відповідно дорівнюють 0,72 та 0,99 Å) швидкість кристалізації ПХТФЕ дещо менша від високотрифторних полімерів. Це дає йому ще одну перевагу – можливість змінювати в широких межах ступінь кристалічності (0,35 – 0,85 %) та морфологію.

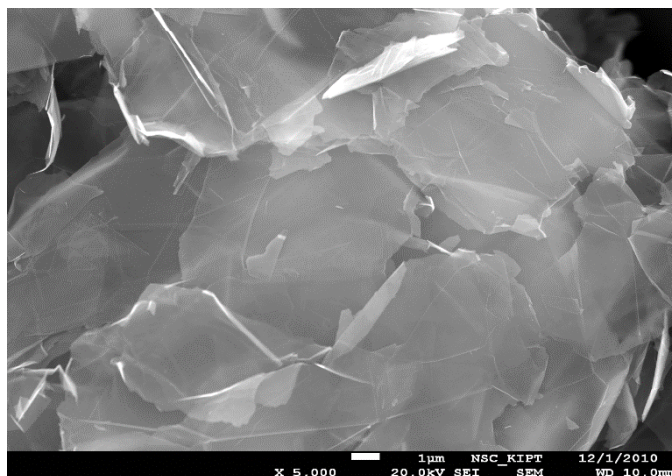
ПХТФЕ гідрофобний, має низьку паро- і газопроникність, відрізняється високою атмосферною і хімічною стійкістю. Він стійкий до дії агресивних середовищ: кислот різної концентрації, сильних окиснювачів (перекис водню, озон, рідкий кисень, газоподібний фтор і хлор, хромова суміш), розчини лугів, солей та ін. Полімер екологічно чистий, радіаційно стійкий [4 - 6]. Завдяки цінним якостям ПХТФЕ широко використовується в хімічній, радіотехнічній, фармацевтичній, авіаційній та ін. галузях виробництва.

ПХТФЕ промислового виробництва – порошок у вигляді кульок, що частково агрегуються між собою. Розміри кульок ~ 200 нм [5]. Він успішно використовується в якості зв'язуючого для виготовлення ПКМ.

Наповнювач – нанокарбон отримували шляхом ультразвукової диспергації терморозширеного графіту в ультразвуковій ванні.

**2. Експериментальна частина.** Для одержання терморозширеного графіту було проведено диспергування в спиртовому акустичному середовищі. Терморозширений графіт ( $m = 1,0$  г) заливали етиловим спиртом (150 мл) і обробляли ультразвуком за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-А протягом (5 + 5) хв. на частоті 22 кГц з перервою для охолодження суміші до кімнатної температури. Вміст посудини об'ємом 300 мл (скло, конічна форма, шийка діаметром ~ 3 ÷ 4 см) центрифугували за швидкості 500 об/хв. Після охолодження суміш виливали в закриту посудину.





**Рис.1.** Електронно-мікроскопічне зображення диспергованого ТРГ (нанокарбонівих пластинок)

Диспергований ТРГ висушували за температури  $T \sim 363$  К до повного видалення спирту і вміщували в герметично закриту посудину. Результати електронної мікроскопії свідчать (рис. 1), що дисперговані частинки ТРГ мають форму пластин ( $d \sim 5 - 10$ ) нм змінної товщини, ефективний розмір яких не перевищує 25 – 40 нм.

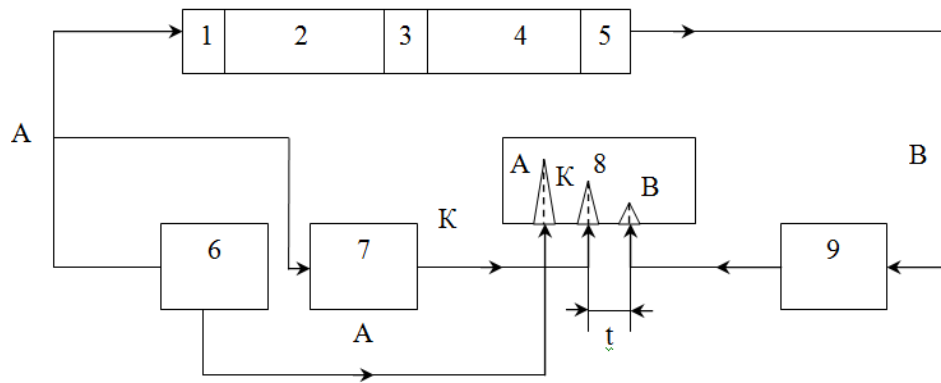
Для одержання ПКМ з різним вмістом компонентів після диспергування у суміш терморозширеного графіту та етилового спирту додавали порошкоподібний полімер (ПХТФЕ). Суміш, періодично перемішуючи, нагрівали ( $T \sim 363$  К) до повного видалення спирту. З порошкоподібних полімерних композитів готували зразки для дослідження методом термічного пресування за однакових баротермічних і часових умов в автоматичному режимі.

На основі теоретичних розрахунків для переробки ПКМ у виробі обрано наступний температурний режим: швидкість нагрівання – 3 К/хв; температура пресування  $T = 523$  К; витримка розплаву при температурі пресування і тиску  $p = 30$  МПа – 20 хв.; охолодження – під тиском зі швидкістю 2 К/хв.

Для попереднього визначення порогу перколяції було розроблено експрес-методику та виготовлено пристрій для проведення досліджень. Суть способу зводиться до виявлення стрибкоподібної зміни електричного опору диспергату (механічна суміш етилового спирту - діелектрику та нанодисперсного графіту - провідника з відомими масами) в процесі випаровування спирту і заміни залишку спирту - діелектрика тією ж масою полімеру - діелектрика.

Пристрій (комірка) для попереднього виявлення і оцінки порогу перколяції був обладнаний двома нікелевими електродами, зануреними в диспергат. Безпосередньому вимірюванню підлягав електричний опір диспергату між електродами. Після визначення порогу перколяції в системі етиловий спирт – нанодисперсний графіт шляхом випаровування спирту до стрибкоподібного (на 2-3 порядки величини) зменшення опору в суміш диспергату додавали масу дисперсного ПХТФЕ, що відповідає масі залишку спирту.

З метою забезпечення аналізу зміни фізико-механічних властивостей були проведені ультразвукові дослідження системи на різних частотах (5, 7,5 та 10



**Рис. 2.** Блок-схема приладу для вимірювання швидкості поширення та поглинання ультразвуку в полімерах та ПКМ: 1 – випромінювач; 2 і 4 – буферні стержні; 3 – досліджуванний зразок; 5 – приймач; 6 – генератор; 7 та 9 – підсилювачі; 8 – система автоматичного вимірювання часових інтервалів між імпульсами і співвідношення амплітуд

МГц). Досліджувались фізико-механічні характеристики системи (дійсна складова модуля пружності  $E'$ , уявна складова модуля пружності, або модуль втрат  $E''$ , тангенс кута механічних втрат  $\operatorname{tg}\delta$ , коефіцієнт поглинання ультразвуку  $\alpha$  та стрибок поглинання ультразвуку при зміні частоти  $\Delta\alpha$ ) [7, 8]. Вказані характеристики визначались суміщеним методом. Суть методу полягає в суміщенні можливостей ехо-імпульсного та імпульсного фазового методів, що забезпечує можливість вимірювання УЗ характеристик матеріалів із відносно високим поглинанням.

Сутність методу зводиться до наступного (рис. 2): електричний ударний імпульс А, що збуджується генератором 6, перетворюючись у випромінювачі 1 в ультразвуковий імпульс (фазо-імпульс) поширюється в системі: буферний стержень 2 – досліджуванний зразок 3 – другий буферний стержень 4 – приймач 5. Одночасно, випромінювач 1 є приймачем ехо-імпульсу, відбитого від межі двох середовищ: – буферний стержень 2 – зразок 3. Таким чином, на систему автоматичного вимірювання часу 8 через підсилювачі потужності 9 і 7 подаються два імпульси: перший імпульс В, що пройшов довжини буферних стержнів (2 і 4) (довжина стержнів 2 і 4 рівні між собою) і товщину досліджуваного зразка 3; та другий імпульс К, що пройшов дві довжини буферного стержня 2. Проміжок часу  $\tau$  між імпульсами В і К, що надійшли до системи автоматичного відліку часу 8, характеризує час проходження ультразвукового імпульсу в досліджуваному зразку 3, а співвідношення амплітуд імпульсів В і К залежить від коефіцієнта поглинання досліджуваного зразка.

Вимірювальний комплекс 8 дозволяє автоматично визначати часовий інтервал  $\tau$  між імпульсами В і К, а отже, швидкість поширення ультразвукових імпульсів (оскільки  $C = \frac{l}{\tau}$ , де  $l$  – товщина досліджуваного зразка), та співвідношення амплітуд, що дає можливість знайти коефіцієнт поглинання  $\alpha$  ультразвукових коливань у досліджуваному зразку ( $A = A_0 e^{-\alpha dx}$ , де  $A$  і  $A_0$  – значення амплітуд імпульсів відповідно В і К).

Такі міркування справедливі для випадку, коли довжина стержнів 2 ( $l_1$ ) і 4 ( $l_2$ ) однакові. Вони будуть справедливими і в усіх інших випадках, коли довжина буферних стержнів  $l_1 \neq l_2$ . Нехай, довжина досліджуваного зразка 3 дорівнює  $l$  і швидкість поширення ультразвукового імпульсу через нього  $C$ . Тоді час проходження імпульсу К  $\tau_K = \frac{2l_1}{c_1}$ , а імпульсу В  $\tau_B = \frac{l_1}{c_1} + \frac{l_2}{c_2} + \frac{l}{c}$ , і через досліджуваний зразок  $\tau_B - \tau_K = \frac{l_2}{c_2} + \frac{l}{c} - \frac{l_1}{c_1}$ . Після перемикання вимірювача 1 працює як приймач 5, а приймач 5 – як випромінювач 1:

$$\tau'_K = \frac{2l_2}{c_2}; \tau'_B = \frac{l_1}{c_1} + \frac{l_2}{c_2} + \frac{l}{c}; \tau'_B - \tau'_K = \frac{l_2}{c_2} + \frac{l}{c} - \frac{l_1}{c_1}.$$

При цьому  $\frac{(\tau'_B - \tau'_K) + (\tau_B - \tau_K)}{2} = \frac{l}{c}$ .

Таким чином, навіть при суттєво різній довжині буферних стержнів достатньо провести два вимірювання і обчислити півсуму різниці часу  $\tau_B - \tau_K$  та  $\tau'_B - \tau'_K$ , яка дорівнює часу проходження ультразвуку в зразку.

Використання способу співставлення імпульсно-фазового та ехо-імпульсного методів дозволяє спростити вимірювання швидкості поширення і поглинання ультразвуку, виключаючи з вимірювань час проходження імпульсу в буферних стержнях, що дає можливість обійтися без попереднього градування вимірювальної комірки і, таким чином, спрощує вимірювання та підвищує їх точність.

Розрахунки та аналіз результатів вимірювань показують: відносна похибка визначення швидкості поширення ультразвуку при цьому знижується від  $\pm 1\%$  до  $0,6\%$  і поглинання ультразвукових коливань – від  $\pm 5 \div 6\%$  до  $\pm 4 \div 5\%$ . Запропонована методика успішно реалізується з використанням серійного приладу УС-12-ИМ.

За показниками густини ( $\rho$ ), швидкості поширення ультразвуку ( $C$ ), та коефіцієнта поглинання ( $\alpha$ ) визначались модуль пружності ( $E$ ) для поздовжніх коливань та  $\text{tg}\delta$ .

$$E = \rho c^2; \text{tg}\delta = 0,231 \frac{C\alpha}{\pi\nu},$$

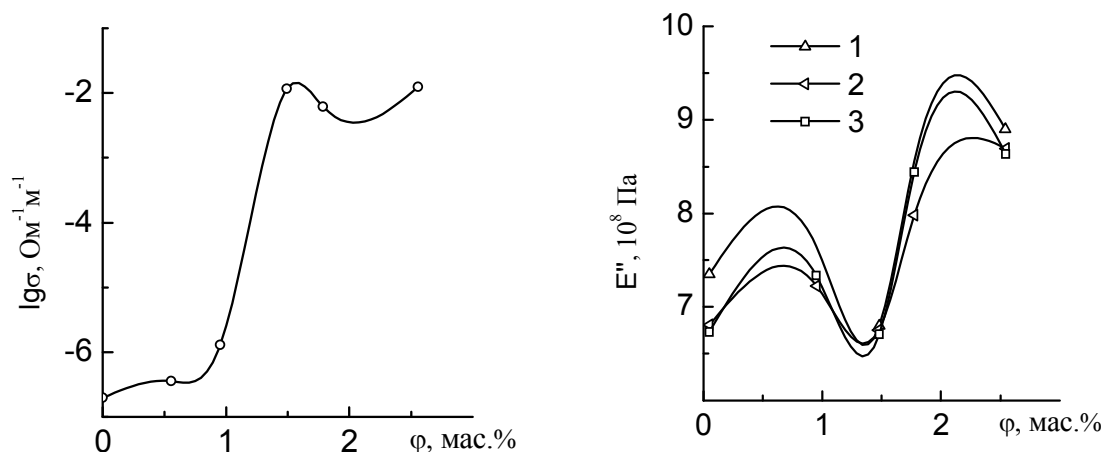
де  $\nu$  – частота.

Однак, при використанні виразу  $E = \rho C^2$  для визначення модуля пружності слід дотримуватися вимог до геометричних розмірів досліджуваних зразків. Оскільки реальне значення модуля пружності для поздовжніх коливань визначається з виразу:

$$E = \rho C^2 \frac{1 - \tau^2}{(1 + \tau^2)^2},$$

де  $\tau = \frac{\alpha C}{\omega} = \frac{\text{tg}\delta}{2}$ ,  $\omega$  – кутова частота.

**3. Результати та їх обговорення.** З метою перевірки достовірності одержаного значення порогу перколяції були проведені пробні вимірювання електропровідності на постійному струмі пресованих зразків в околі попереднього визначеного порогу перколяції.



**Рис. 3.** Концентраційні залежності логарифму питомої електропровідності ( $\lg\sigma$ ) (а) та модуля пружності ( $E''$ ) (б) композитів системи ПХТФЕ - нанодисперсний графіт на частотах: 1 - 5 МГц, 2 - 7,5 МГц та 3 - 10 МГц, відповідно

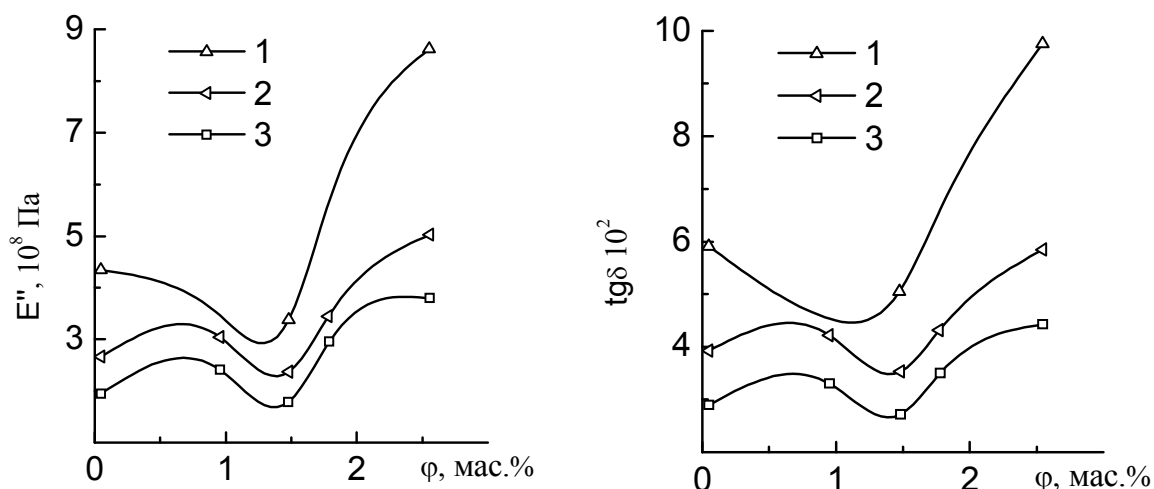
Експериментально визначена залежність питомої електропровідності нанокарбонових полімерних композитів системи ПХТФЕ – нанодисперсний графіт від вмісту нанодисперсного графіту ( $\sigma = f(\varphi)$ ) на постійному струмі подана на рис. 3, а.

Проведені вимірювання залежності питомої електропровідності від вмісту нанодисперсного графіту в змінному електромагнітному полі ( $\nu = 1$  МГц) підтвердили отриманий попередній результат, що підтверджує високу ефективність використання запропонованого способу і сприяє значному прискоренню вивчення закономірностей впливу міжфазної взаємодії на структуру та фізичні властивості.

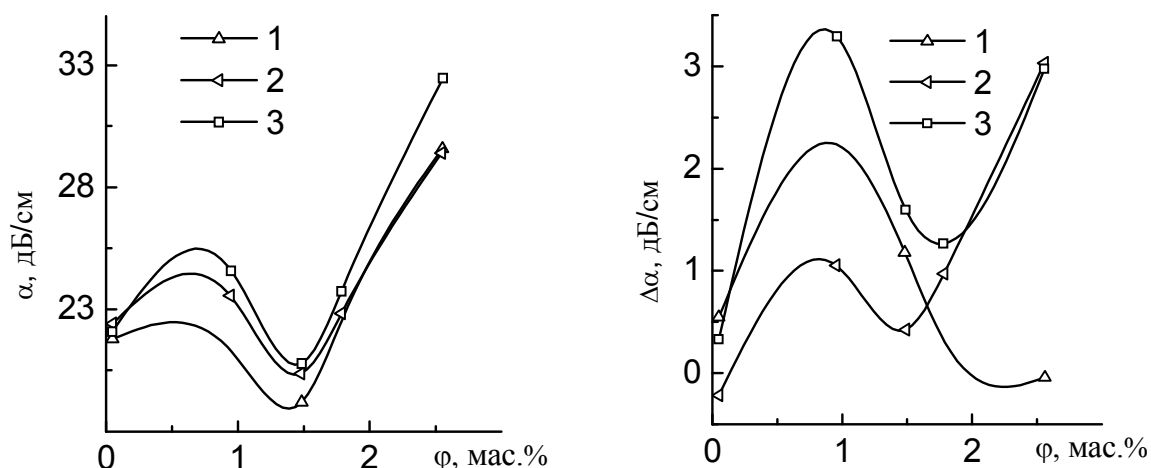
Як відомо, вплив нанопаповнювачів суттєво відрізняється від впливу мікронаповнювачів тим, що дозволяє значно знизити поріг перколяції. Це певним чином змінює властивості нанопаповненої полімерної матриці при внесенні в неї нанокарбону, отриманого шляхом ультразвукової диспергації терморозширеного графіту.

Зрозуміло, що диспергація терморозширеного графіту приводить, з урахуванням особливостей кристалічної решітки, до утворення певної місткової системи, коли розміри містків вздовж неї складають порядку  $1 \div 5 \mu\text{m}$ , а впоперек  $2 \div 5 \mu\text{m}$ . З цим пов'язано особливість впливу такого роду паповнювача на полімерну матрицю та відповідну зміну фізико-механічних властивостей.

В результаті проведення ультразвукових досліджень фізико-механічних властивостей композитів системи ПХТФЕ - нанодисперсний графіт, було встановлено, що при наскрізному “прозвучуванні” в режимі імпульсних випробувань умовою необмеженого середовища для визначення швидкості і поглинання ультразвуку є  $d/\lambda \geq 7$ , де  $d$  - діаметр зразка,  $\lambda$  – довжина УЗ хвилі. За умови дотримання останньої вимоги, як показали експериментальні дослідження, величина  $\frac{1-\tau^2}{(1+\tau^2)^2}$ , що залежить від  $\text{tg}\delta$ , дає несуттєву зміну для всіх кристалічних полімерів при  $\text{tg}\delta \geq 0.5$ , а для фторопластів при  $\text{tg}\delta \leq 0.2$ . Це дає підстави для розрахунку модуля пружності з



**Рис. 4.** Концентраційні залежності модуля втрат ( $E''$ ) (а) та тангенса кута механічних втрат ( $\text{tg}\delta$ ) (б) композитів системи ПХТФЕ - нанодисперсний графіт на частотах: 1 – 5 МГц, 2 – 7.5 МГц та 3 – 10 МГц, відповідно



**Рис. 5.** Концентраційні залежності коефіцієнта поглинання ультразвуку ( $\alpha$ , дБ/см) (а) та стрибка коефіцієнта поглинання ультразвуку ( $\Delta\alpha$ , дБ/см) (б) композитів системи ПХТФЕ - нанодисперсний графіт на частотах: 1 – 5 МГц, 2 – 7.5 МГц та 3 – 10 МГц, відповідно

поздовжніх коливань для ПХТФЕ та ПКМ на його основі знехтувати поправкою на не пружний опір і користуватися співвідношенням  $E = \rho C^2$ .

На відміну від зміни густини вказані залежності демонструють достатньо високу чутливість зміни фізико-механічних властивостей від масової концентрації диспергованого терморозширеного графіту. На концентраційних залежностях дійсної складової модуля пружності композитів системи ПХТФЕ – нанодисперсний графіт (рис. 3. б та табл. 1) спостерігається певна інверсія після досягнення порогу перколяції ( $\approx 0.95$  мас. %).

Таку ж інверсію має залежність модуля втрат  $E''$  (рис. 4. а) Однак, оскільки зміни дійсної складової значно менші, ніж зміни уявної складової, це приводить

**Таблиця 1**

Густина композиції ( $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>), модуль пружності ( $E' \cdot 10^{-9}$ , Па), модуль втрат ( $E'' \cdot 10^{-8}$ , Па), тангенс кута механічних втрат ( $\text{tg}\delta \cdot 10^2$ ) композиції на основі поліхлортрифторетилену від вмісту нанодисперсного графіту

| φ, % | ρ, кг/м <sup>3</sup> | E'·10 <sup>-9</sup> , Па |           |          | E''·10 <sup>-8</sup> , Па |           |          | tgδ·10 <sup>2</sup> |           |          |
|------|----------------------|--------------------------|-----------|----------|---------------------------|-----------|----------|---------------------|-----------|----------|
|      |                      | 5 (МГц)                  | 7.5 (МГц) | 10 (МГц) | 5 (МГц)                   | 7.5 (МГц) | 10 (МГц) | 5 (МГц)             | 7.5 (МГц) | 10 (МГц) |
| 0    | 2142                 | 7.35                     | 6.80      | 6.73     | 5.24                      | 2.65      | 1.95     | 5.9                 | 3.9       | 2.9      |
| 0.95 | 2149                 | 7.64                     | 7.22      | 7.33     | 4.51                      | 3.03      | 2.41     | 5.9                 | 4.2       | 3.3      |
| 1.48 | 2141                 | 6.79                     | 6.75      | 6.70     | 3.39                      | 2.36      | 1.80     | 5.0                 | 3.5       | 2.7      |
| 1.78 | 2140                 | 8.55                     | 7.97      | 8.44     | 5.64                      | 3.43      | 2.95     | 6.6                 | 4.3       | 3.5      |
| 2.55 | 2138                 | 8.88                     | 8.67      | 8.63     | 8.61                      | 5.02      | 3.79     | 9.7                 | 5.8       | 4.4      |

**Таблиця 2**

Коефіцієнт поглинання ультразвуку ( $\alpha$ , дБ/см) та “стрибок” коефіцієнта поглинання ультразвуку ( $\Delta\alpha$ , дБ/см) при зміні частот від 5 МГц до 7.5 МГц, від 7.5 МГц до 10 МГц і від 5 МГц до 10 МГц композиції на основі поліхлортрифторетилену від вмісту нанодисперсного графіту

| φ, % | α, дБ/см |           |          | Δα, дБ/см   |              |            |
|------|----------|-----------|----------|-------------|--------------|------------|
|      | 5 (МГц)  | 7.5 (МГц) | 10 (МГц) | 7,5-5 (МГц) | 10-7,5 (МГц) | 10-5 (МГц) |
| 0    | 21.80    | 22.34     | 22.12    | 0.54        | -0.22        | 0.32       |
| 0.95 | 21.30    | 23.54     | 24.59    | 2.24        | 1.05         | 3.29       |
| 1.48 | 19.19    | 20.38     | 20.80    | 1.19        | 0.42         | 1.61       |
| 1.78 | 22.50    | 22.80     | 23.77    | 0.30        | 0.97         | 1.27       |
| 2.55 | 32.51    | 29.48     | 29.52    | -0.04       | 3.03         | 2.99       |

до появи мінімуму  $\text{tg}\delta$  в околі порогу перколяції (рис. 4. б). Зазначимо, що значення  $\text{tg}\delta$  до порогу перколяції та після нього значно більші ніж при його досягненні.

Це знаходить своє підтвердження і в значенні коефіцієнта поглинання ультразвуку  $\alpha$  (рис. 5.а). Відмітимо, що на всіх частотах (5, 7.5 та 10 МГц) концентраційні залежності практично ідентичні за характером.

Більш детальний аналіз поведінки системи дає можливість залежність стрибка поглинання від зміни частоти (рис. 5.б та табл. 2).

Як відомо такі залежності демонструють зміну розміру неоднорідності структури системи від концентрації наповнювача у зв'язку з переходом від дифузного до стохастичного і, далі, до релеївського розсіювання.

Аналіз результатів дозволяє говорити про те, що при досягненні порогу перколяції спостерігається найменший розмір неоднорідностей. При цьому до

порогу перколяції та після нього він є більшим. Це може пояснюватись тим, що значна взаємодія полімер – наповнювач до досягнення порогу перколяції приводить до активного росту кристалітів достатньо великого розміру. Саме вони, в цьому випадку є основою неоднорідності системи. Досягнення порогу перколяції призводить до зменшення розміру кристалітів, оскільки існує достатньо велика кількість центрів кристалізації, розташованих відносно близько один від одного. Зростання стрибка поглинання від зміни частоти після досягнення порогу перколяції та виходу за межі інтервалу перколяції може бути пов'язане із коагуляцією частинок наповнювача. Тепер неоднорідністю стають коагулянти, на відміну від кристалітів до порогу перколяції.

**Висновки.** Результати проведених досліджень показують, що для системи поліхлортрифторетилен – нанодисперсний графіт характерним є відносно низький поріг перколяції ( $\approx 0.95$  мас. %). В залежності від концентрації нанокарбону структура полімерної матриці та системи в цілому характеризується змінами розмірів неоднорідності, що пов'язано з переходом від неоднорідностей у вигляді кристалітів, ріст яких зумовлюється впливом нанонаповнювача при низьких концентраціях, через поріг перколяції, до неоднорідностей, пов'язаних з коагуляцією наночастинок при концентраціях, що перевищують поріг перколяції. Крім того ультразвукові дослідження фізико-механічних та релаксаційних властивостей композитів системи ПХТФЕ – нанодисперсний графіт показали, що при створенні нанокомпозитів недоцільно використовувати концентрації, що значно перевищують поріг перколяції, оскільки це приводить до коагуляції частинок наповнювача та розрихлення матриці, що негативно впливає на комплекс їх фізико-механічних та експлуатаційних властивостей.

#### Література:

1. Харьков Є.І., Лисов В.І., Мацуї Л.Ю., Вовченко Л.Л., Цуруль М.Ф., Морозовська Н.О. Пристрій для одержання терморозширеного графіту. Патент на винахід N 33777А, бюл.1, 2001.
2. Vovchenko L., Matzui L., Zakharenko M., Babich M., Brusilovetz A. Thermoexfoliated graphite as support for production of metal-graphite nanocomposites // Journ. of Chem. and Phys. of Solids. – 2004. – V. 65, № 2-3. – P. 171 - 175.
3. Bonnissel M., Luo L., Tondeur D. Compacted exfoliated natural graphite as heat conduction medium. Carbon., 2001, V. 39. – P. 2151 - 2161.
4. Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. – Л.: Химия, 1978. – 230 с.
5. Фторополимеры. Перевод с англ. Под ред. Кнунянца И.Л. и Пономаренко В.А. – М.: Мир, 1975. – 448 с.
6. James E.M. Polymer Data Handbook. – New York: Oxford University Press, Inc., 1999. – 1012 p.

7. Шут М.І., Левандовський В.В., Сичкар Т.Г., Янчевський Л.К. Загальна фізика. Спеціальний фізичний практикум К.: НПУ імені М.П. Драгоманова, 2017. – 190 с.
8. Шут М.І., Рокицький М.О., Рокицька Г.В., Шут А.М., Баитовий В.І., Галушка Н.В. Фізико-механічні властивості полімерних наноккомпозитів системи пентапласт - вуглецеві нанотрубки // Фізика аеродисперсних систем. – 2019. – № 57. – С. 47-53.

**Сичкар Т.Г., Рокицький М.А., Янчевський Л.К., Рокицька Г.В.,  
Урсул К.В., Шут Н.И.**

**Фізико-механические и релаксационные свойства системы  
ПХТФЕ – нанодисперсный графит**

**АННОТАЦИЯ**

*Ультразвуковым методом исследовалось влияние наноразмерного углеродного наполнителя на физико-механические и релаксационные свойства полимерного композита на основе полихлортрифторэтилена. Наноразмерный наполнитель получали путем ультразвуковой диспергации терморасширенного графита. Разработана и описана методика предварительного определения порога перколяции. Исследована инверсия механических свойств композитов при переходе через порог перколяции. Показано, что при изготовлении композитов нецелесообразно использовать концентрации, значительно превышающие порог перколяции, поскольку это приводит к коагуляции частиц наполнителя и разрыхлению матрицы.*

***Ключевые слова:** полимер, полихлортрифторэтилен, терморасширенный графит, модуль упругости, поглощение.*

**Sichkar T.G., Rokytskyi M.O., Yanchevsky L.K., Rokytska H.V.,  
Ursul K.V., Shut M.I.**

**Physical and mechanical, and relaxation properties of the system  
PCTFE – nanodispersed graphite**

**SUMMARY**

*The effect of nanosized carbon filler on the physical and mechanical, and relaxation properties of a polymer composites based on polychlorotrifluoroethylene was investigated by an ultrasonic method.*

*Nanoscale filler was obtained by ultrasonic dispersion of thermally expanded graphite. The dispersion of thermally expanded graphite, taking into account the peculiarities of the crystal lattice, leads to the formation of a specific bridging system, when the dimensions of the bridges along it are about  $1 \div 5 \mu\text{m}$  and across  $2 \div 5 \mu\text{m}$ . This is due to the peculiarity of the influence of this type of filler on the polymer matrix and the corresponding change in the physical and mechanical properties.*



*The method of preliminary determination of the percolation threshold is developed and described. The inversion of the mechanical properties of composites during the transition through the percolation threshold was investigated.*

*As a result of ultrasound studies of the physical and mechanical properties of composites of the PCTFE - nanodispersed graphite system, it was found that during the through "sounding" in the mode of impulse tests, the condition of unlimited medium for determining the speed and absorption of ultrasound is  $d/\lambda \geq 7$ , where  $d$  is the diameter of the sample,  $\lambda$  is the length of the ultrasonic wave. This gives grounds for calculating the longitudinal oscillation modulus for PCTFE and PCM based on it to neglect the correction for non-elastic resistance and to use the relation  $E = \rho C^2$ , which greatly simplifies the calculations of the physical and mechanical, and relaxation characteristics complex.*

*The results of the studies show that the polychlorotrifluoroethylene - nanodispersed graphite system is characterized by a relatively low percolation threshold (0.95 wt. %). Depending on the nanocarbon concentration, the structure of the polymer matrix and the system as a whole is characterized by changes in the size of the inhomogeneities, which is related to the transition from inhomogeneities in the form of crystallites, the growth of which is caused by the influence of the nanofiller at low concentrations, through the percolation threshold, to the inhomogeneities related to the coagulation of nanoparticles at concentrations in excess of the percolation threshold.*

*In addition, ultrasonic studies of the physical and mechanical, and relaxation properties of the composites of the PCTFE - nanodispersed graphite system showed that it is impractical to use concentrations much higher than the percolation threshold when creating nanocomposites, since this leads to the coagulation of the filler particles and the disintegration of the matrix, which negatively affects their complex of physical and mechanical, and performance properties.*

**Key words:** *polymer, polychlorotrifluoroethylene, thermally expanded graphite, elastic modulus, absorption.*

УДК 532.13

**Калінчак В.В., Черненко О.С., Жуковська О.В.**

*Одеський національний університет імені І.І. Мечникова*

*E-mail: teplophys@onu.edu.ua*

### **Потенційний вплив неізотермічності та градієнту концентрації на стоксівський рух кульки в водно-гліцеринних розчинах**

*Проводиться аналіз руху сталеві кульки діаметром 4.37 мм в водно-гліцеринних розчинах кімнатної температури. Показано, що незначна відмінність початкової температури кульки від температури розчину, суттєво впливає на зміну швидкості руху кульки. Це пов'язано з сильною залежністю динамічної в'язкості рідини від температури та концентрації води. Дослідження характеру руху кульки в водно-гліцеринному розчині показало, що попередньо перед проведенням дослідження необхідно перемішати його. При тривалому стаціонарному зберіганні відбувається гравітаційне розширення.*

*Для гліцерину, що знаходиться доволі багато часу відкритим в приміщенні, відмічене суттєве розширення. Так гігроскопічність гліцерину приводить до накопичення в нижній частині вертикальної кювети близько 7.4 об. % води. Це призводить до зменшення в'язкості рідини приблизно в 3 рази по відношенню до в'язкості гліцерину при тій же температурі, що впливає на значну зміну швидкості.*

*Експериментальне дослідження зміни швидкості руху кульки проводилося методом цифрової обробки відеоданих. Процес падіння кульки в рідині знімався за допомогою відеокамери з частотою 30 кадрів в секунду.*

*Результати експериментальних значень в'язкості водно-гліцеринних розчинів порівнювалися із розрахунковими значеннями по апроксимуючій формулі.*

**Ключові слова:** *в'язкість, водно-гліцеринні розчини, рух, кулька*

**Вступ.** Одним з поширених стандартних способів вимірювання в'язкості ньютіновських рідин є метод Стокса (або Гепплера), що базується на закономірностях руху кульки у в'язкому середовищі.

Обчислення коефіцієнта динамічної в'язкості рідини здійснюється за результатами вимірювання часу руху зі сталою швидкістю в ній кульок. Зазвичай при виконанні лабораторних робіт [1-3] в якості досліджуваної ньютіновської рідини вибирають гліцерин. Однак при порівнянні отриманих експериментальних і відомих табличних даних потрібно звертати на сильну температурну залежність в'язкості гліцерину при температурах, вищих за температуру кристалізації (18°C). Також сильний вплив може надати наявність абсорбованої води в гліцерині, тому що зазвичай колба з гліцерином знаходиться у відкритому стані і гліцерин є гігроскопічний.

Гліцерин і його водні розчини широко використовуються в багатьох галузях промислового виробництва, косметичних та фармацевтичних продуктах, в медицині і т.д. Водні розчини являються ефективними антифризами. У технічній літературі різними авторами [4 - 6] наводяться в достатній мірі погоджувальні між собою відомості про динамічну в'язкість гліцерину в широкому інтервалі (від –10 до 240 °C). Однак відомості по в'язкості водних розчинів практично

відсутні за виключенням довідника [4], де наведені калібрувальні залежності  $\mu(C)$  ( $C$  – масова концентрація гліцерину) всього для трьох температур: 20, 25, 30 °С. Тому вивчення впливу зміни граничних умов на в'язкість водних розчинів гліцерину представляють практичний та теоретичний інтерес.

**Метою даної роботи** стало дослідження руху сталеві кульки в водно-гліцеринових розчинах при різних початкових температурах кульки. За метою отримання експериментальних даних була використана цифрова обробка відеоданих руху кульки.

**1. Постановка задачі.** В основі експериментальної методики лежать уявлення і закономірності руху твердого тіла сферичної форми в в'язкому середовищі. Шарик кидають з деякої висоти  $h$  вертикально з нульовою початковою швидкістю (рис. 1). Нехтуючи опором повітря, і вважаючи кульку матеріальною точкою, розглядають його рух до потрапляння в рідину як рівноприскорений. Тоді на межі повітря-рідина кулька має швидкість:

$$u_1 = \sqrt{2gh}. \quad (1)$$

В результаті взаємодії кульки з поверхнею рідини і поступового занурення в в'язку рідину його швидкість зменшується і стає рівною  $v_0$ . Після занурення в рідину кулька продовжує рух під дією сили тяжіння, сили Архімеда і Стокса. Зміна швидкості визначається з рівняння руху:

$$\frac{du}{dt} = g \left( 1 - \frac{\rho_{liq}}{\rho} \right) - 18 \frac{\eta u}{\rho d^2}. \quad (2)$$

Використовуючи початкові умови ( $t = 0; u = u_0$ ) отримаємо рішення даного диференціального рівняння у вигляді залежності швидкості від часу руху кульки у в'язкій рідині:

$$u = u_s - (u_s - u_0)e^{-t/\tau}, \quad \tau = \frac{1}{18} \frac{\rho d^2}{\eta}, \quad (2)$$

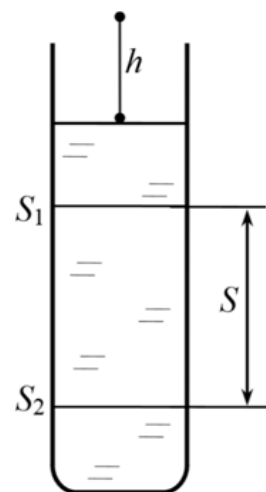
де  $d$  – діаметр кульки,  $\eta$  – динамічна в'язкість середовища.

Враховуючи що  $u = \frac{dx}{dt}$ , можна отримати залежність пройденого шляху від часу (початкова умова  $t = 0, x = 0$ ):

$$x = u_s t + (u_s - u_0)(1 + e^{-t/\tau})\tau. \quad (3)$$

Рівняння (3) застосувалося для визначення моменту часу і шляху, пройденого до цього моменту, коли рух з високим ступенем точності можна вважати рівномірним. Так при  $t = 4.5\tau$  швидкість руху кульки відрізняється тільки на 1 % від стаціонарного значення.

Коефіцієнт в'язкості розраховується для області стаціонарного руху за напівемпіричною формулою:



**Рис. 1.** Загальна схема експериментальної установки

$$\eta = \frac{1}{18} g d^2 \frac{\rho - \rho_{liq}}{u_s} \cdot \frac{1}{1 + 2.4 \frac{r}{R}} \cdot \frac{1}{1 + 3.3 \frac{r}{h}}, \quad (4)$$

Тут  $\eta$  – коефіцієнт динамічної в'язкості рідини,  $g$  – прискорення вільного падіння,  $g = 9.81 \text{ м/с}^2$ ;  $d, r$  – діаметр і радіус кульки,  $\rho$  – густина матеріалу, з якого зроблена кулька (як зазвичай це є, сталь),  $\rho_{liq}$  – густина рідини, в якій рухається кулька,  $R$  – радіус судини,  $h$  – висота посудини, яку вважають циліндричною вона приблизно дорівнює відстані, яку проходить кулька в режимі рівномірного руху.

Множник  $k_1 = \frac{1}{1 + 2.4r/R}$  враховує той факт, що кулька рухається в просторі циліндричної посудини, обмеженому стінками, а не в нескінченно протяжному суцільному середовищі. Множник  $k_2 = \frac{1}{1 + 3.3r/h}$  враховує той факт, що кульку рухається в посудині кінцевої висоти.

При різниці температур кульки і рідини необхідно враховувати теплообмін між ними. Стандартна модель прогріву (охолодження) сферичної твердої частинки в нерухомій рідині заснована на залежності середньої температури частинки  $\bar{T}$  від часу, яка визначається диференціальним рівнянням

$$c_c \rho_c V \frac{\partial \bar{T}}{\partial t} = -\alpha S (\bar{T} - T_{liq}), \quad \bar{T}(t=0) = T_b \quad (5)$$

$$\alpha = \frac{\lambda_g Nu}{d}, \quad S = \pi d^2, \quad V = \frac{1}{6} \pi d^3,$$

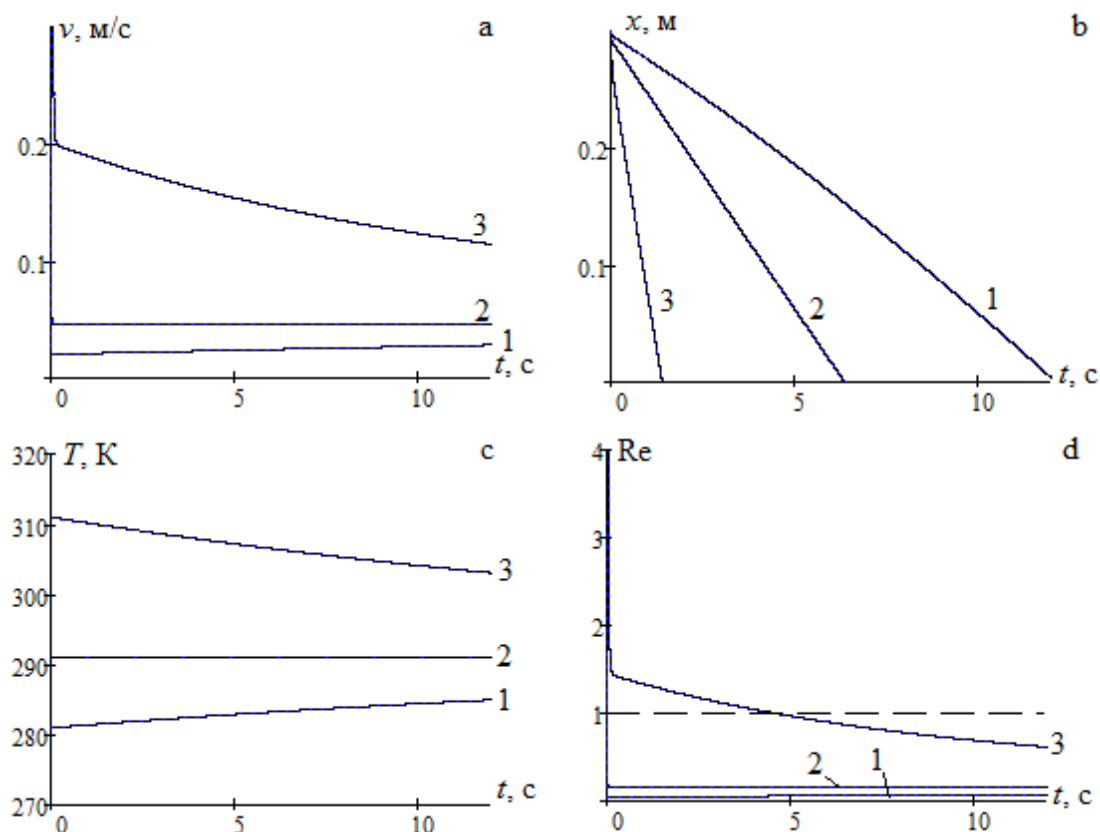
де  $T_{liq}$  – температура навколишнього середовища,  $\alpha$  – коефіцієнт тепловіддачі,  $S$  – площа поверхні частинки,  $V$  – об'єм частинки,  $c_c$  – теплоємність матеріалу частинки,  $\rho_c$  – густина матеріалу частинки,  $\lambda_g$  – коефіцієнт теплопровідності газу,  $Nu$  – число Нуссельта. Число Рейнольдса  $Re$  припущено досить малим, згідно із формалізмом стоксівської течії.

**2. Аналіз результатів численного розрахунку.** В результаті обробки даних [4-6] динамічна в'язкість водно-гліцеринових розчинів залежить від температури і концентрації води як

$$\mu = \mu_0 \exp\left(\frac{6674}{T}\right) \exp\left(-\left(0.653 - 1.6 \cdot 10^{-3} T\right) C\right). \quad (6)$$

При зміні температури водно-гліцеринового розчину з 20 до 30°C, його в'язкість падає в 2–3 рази. А при додаванні близько 4 мас.% води – в'язкість падає практично в 2 рази.

На рис. 2 представлені результати чисельного розв'язку системи рівнянь (1) – (2) при різних початкових температурах кульки діаметром 4.73 мм. Кулька падає в стовпі гліцерину висотою 0.3 м.



**Рис. 2.** Залежності швидкості, координати, температури кульки і числа Рейнольдса від часу при русі в гліцерині (температура 18 °С) при різних початкових температурах кульки: 1) 8 °С, 2) 18 °С, 3) 38 °С.

Для випадку ізотермічного руху спостерігається практично миттєве ( $4.5\tau = 20$  мс) встановлення стаціонарної швидкості (рис. 2а, крива 2). Зниження початкової температури на 10 °С приводить до збільшення часу падіння кульки (рис. 2, крива 1) майже в два рази. В'язкість гліцерину розраховується при середній температурі між температурою гліцерину і кульки. Температура збільшується повільно. Тому швидкість кульки збільшується квазістаціонарно (її зміна відбувається за рахунок зміни температури). Як і у випадку ізотермічного падіння, для попередньо холодної кульки число Рейнольдса є малим (менше 1). Це відповідає ламінарному обтіканню кульки, що необхідне для використання сили опору по закону Стокса.

Нагрівання кульки на 20 °С (рис.2, крива 3) значно прискорює час падіння кульки. Тут також можна спостерігати квазістаціонарне зменшення швидкості руху кульки. Однак на початку руху за рахунок більш високої температури кульки в'язкість гліцерину менша і число Рейнольдса стає більшим за одиницю. Тому для експериментальних досліджень необхідно нагрівати кульку не вище 40- 50 °С.

Зі збільшенням концентрації води відбувається зменшення в'язкості рідини, що приводить до збільшення швидкості руху. При концентрації 5 мас.% води в розчині відбувається порушення ламінарного руху кульки (число Рейнольдса стає більшим ніж одиниця).

**3. Аналіз експериментальних результатів.** Для дослідження вибиралися три рідини: чистий гліцерин, гліцерин з 5% об'ємною (4 % масовою) часткою води та водно-гліцериновий розчин з апріорі невідомою часткою води (зразок, що знаходився довгий час в лабораторних умовах з відкритою поверхнею). В якості кульок були взяті сталеві кульки діаметром  $d = 4.73\text{мм}$  та масою  $m = 0.437\text{ г}$  (густина  $\rho = 7887\text{ кг/м}^3$ ). Вибір саме сталевих кульок оснований на великому коефіцієнту чорноті поверхні, що дозволяє чітко спостерігати рух кульки на фоні прозорого водно-гліцеринового розчину.

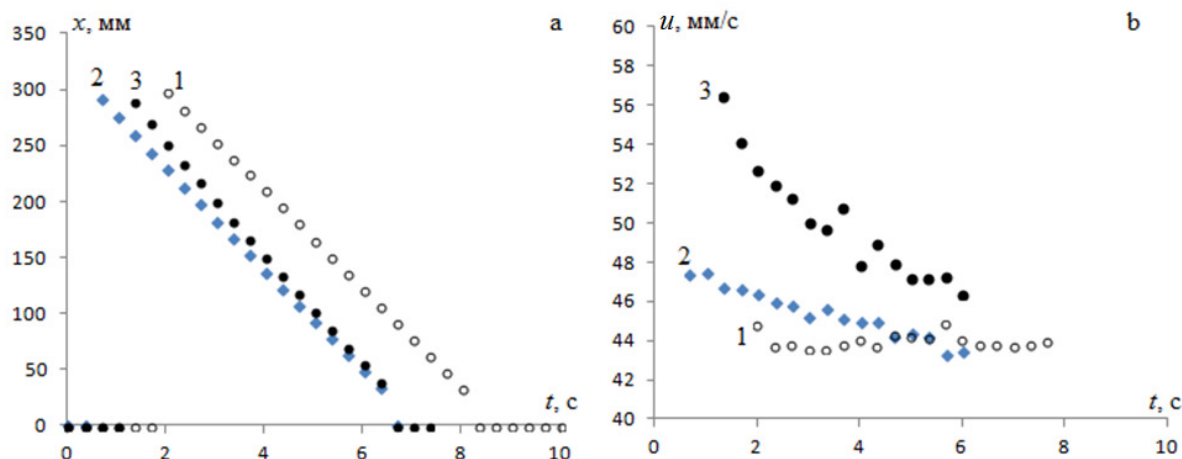
Рідини №1 та №2 наливали в прозору високу кювету з висотою 360 мм та шириною 39 мм. Висота рідини в кюветі 270 мм. Рідина №3 знаходилася в кюветі з висотою 420 мм та шириною 67 мм. Висота рідини в кюветі 400 мм. Кульки відпускали у верхньої відкритої поверхні кювети, тримаючи її пінцетом задля перешкоджанню додатковому нагріванню чи охолодженню від руки.

Для вкидання попередньо нагрітої чи охолодженої кульки, її попередодні закутували в поліетиленовий пакет (для запобігання змочування водою) і поміщали в стакан з теплою або холодною водою та ртутним термометром. Після нагрівання чи охолодження кульки в воді, кулька доставалася пінцетом з пакету і швидко занурюватися в рідину для вивчення її падіння.

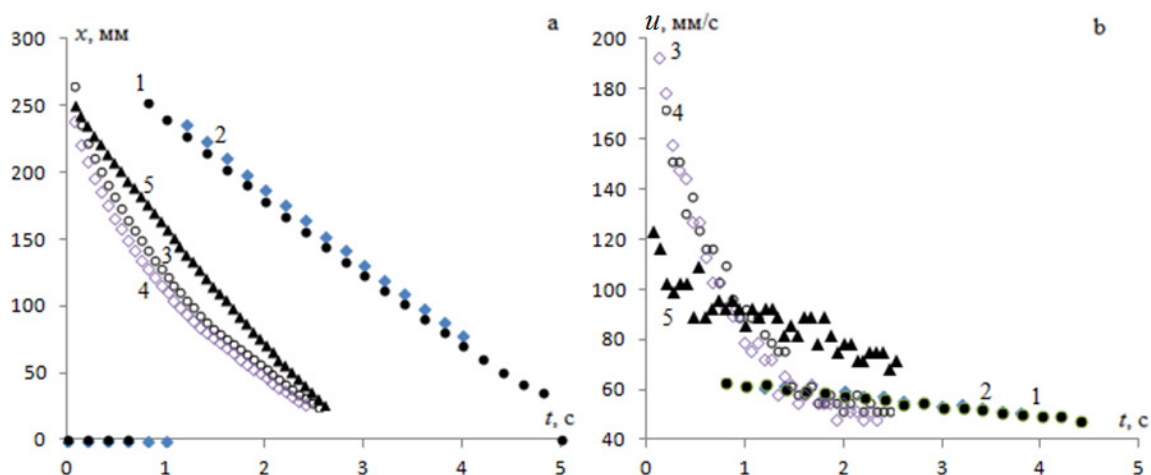
Процес падіння кульки в рідині знімався за допомогою відеокамери з частотою 30 кадрів в секунду. Відеокамера розташовувалася приблизно на рівні центру кювети таким чином, щоб в об'єктив потрапляла цілком вся кювета. Біля кювети поміщали екран з аркушем паперу в клітинку з розмірами 5x5мм для визначення масштабу та корекції його до довжині кювети.

Цифрова обробка кадрів в пакеті Matlab [7] дозволила визначити залежність з часом координати центру мас  $x(t)$  і швидкості руху  $u(t)$  кульки.

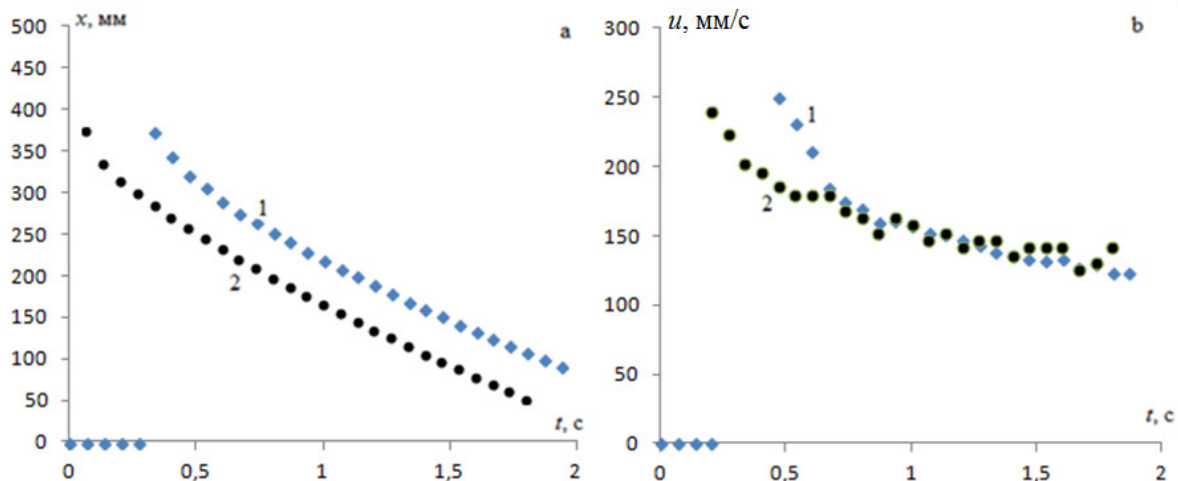
На рис. 3 представлені експериментальні результати руху сталевих кульок з різними початковими температурами в чистому гліцерині. Зміна координати кульки відбувається в кожному з цих випадків практично лінійно. Однак розрахунок швидкості показує якісну відмінність руху. Для попередньо нагрітої кульки швидкість руху практично в два рази більша за швидкість осідання. В процесі всього свого руху на всій довжині кювети швидкість не встигає досягти



**Рис. 3.** Координата та швидкість руху сталеві кульки в гліцерині (температура 18 °С) для різних початкових температур кульки: 1) 7°С, 2) 18 °С, 3) 45 °С.



**Рис. 4.** Часові залежності координати (а) та швидкості руху(б) сталеві кульки в гліцерині (криві 1, 2) та 5% водно-гліцериновому розчині (криві 3, 4 – не перемішаний, 5 – перемішаний, 18°С). Температура рідини 20 °С).



**Рис. 5.** Координата та швидкість руху сталеві кульки в лабораторному «гліцерині» (температура 18 °С) для різних початкових температурах кульки: 1) 18 °С, 2) 45 °С.

свого стаціонарного значення. Для ізотермічної кульки, як і для попередньо охолодженої, швидкість руху практично залишається сталою. Так для розрахунку коефіцієнту динамічної в'язкості по формулі (4) було взято значення швидкості осідання  $u_s = 45$  мм/с. Для  $\rho_s = 7880$  кг/м<sup>3</sup>,  $d = 4.73$  мм,  $\rho_{liq} = 1258$  кг/м<sup>3</sup> отримаємо  $\mu_{\text{практ}} = 1.794$  Па·с, а згідно отриманої апроксимуючої формули (6) для 18°С маємо  $\mu_{\text{табл}} = 1.759$  Па·с.

На рис. 4 приведені данні для осідання кульки в гліцерині і водно-гліцериновому розчині. На відміну від чистого гліцерину (криві 1, 2), де швидкість осідання практично стала, в розчині швидкість осідання швидко падає від значення 3-4  $u_s$  до  $u_s$  (криві 3, 4). Це пов'язано з розшаруванням розчину в гравітаційному полі (вода легша за гліцерин). Значення швидкості в кінці цього руху говорить про те, що внизу колби знаходиться чистий гліцерин.

Ретельне перемішування (рис.4, крива 5) приводить до того, що швидкість осідання відносно повільно зменшується. Для оцінки коефіцієнту динамічної

в'язкості взято значення швидкості осідання в гліцерині при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$   $u_s = 53\text{ мм/с}$ , а в ретельно перемішаному 5 об. %. водно-гліцериновому розчині коефіцієнту динамічної в'язкості відповідає значення швидкості осідання  $u_s = 90\text{ мм/с}$ .

Розрахунок по (4) дає при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  для гліцерину  $\mu_{\text{практ}} = 1.523\text{ Па}\cdot\text{с}$ , а  $\mu_{\text{табл}} = 1.503\text{ Па}\cdot\text{с}$ . Для 5% розчину при  $18\text{ }^{\circ}\text{C}$   $\mu_{\text{практ}} = 0.887\text{ Па}\cdot\text{с}$ , а  $\mu_{\text{табл}} = 0.831\text{ Па}\cdot\text{с}$ .

Для лабораторного «гліцерину», який стоїть відкритий і не перемішується повинно також спостерігатися розшарування. В верхній частині більша частка води, в нижній – менша. Для розрахунку коефіцієнту динамічної в'язкості в нижній частині взято значення швидкості осідання  $u_s = 140\text{ мм/с}$ . Розрахунок по (4) дає при  $18\text{ }^{\circ}\text{C}$  для «гліцерину»  $\mu_{\text{практ}} = 0.577\text{ Па}\cdot\text{с}$ . Це значення згідно (6) при температурі  $18\text{ }^{\circ}\text{C}$  відповідає 6 мас.% гліцериновому розчину води або 7.4 об. %.

**Висновки.** В результаті роботи показано, що в залежності від початкової температури кульки в межах  $\pm 10\text{ К}$  відносно температури гліцерину, якісний характер руху змінюється. Це пояснюється сильною температурною залежністю в'язкості гліцерину. Таке перегрівання кульки можливе при доволі тривалому дотику руки експериментатора перед початком досліду.

Дослідження характеру руху кульки в водно-гліцериновому розчині показало, що попередньо перед проведенням дослідження необхідно перемішати його. При тривалому стаціонарному зберіганні виникають складні градієнти концентрацій.

Для гліцерину, що знаходиться доволі багато часу відкритим в приміщенні, відмічене розшарування. Так гігроскопічність гліцерину приводить до накопичення в нижній частині вертикальної кювети близько 7.4 об. % води. Це призводить до зменшення в'язкості рідини приблизно в 3 рази по відношенню до в'язкості гліцерину при тій же температурі.

### Література:

1. Руководство к лабораторным занятиям по физике / Под ред. Л.Л. Гольдина. – М.: Наука, 1973.с. 140-146, 672
2. Компьютерный лабораторный практикум по физике: уч.-метод. пособие /Сук А.Ф., Синельник И.В., Синельник А.В. – Харьков: Изд-во «Точка», 2011
3. Методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу загальної фізики. Розділ «Механіка і Молекулярна фізика», для студентів хімічного факультету / укладачі: Калінчак В.В., Орловська С.Г., Черненко О.С. – Одеса: ОНУ імені І.І. Мечникова, 2012. – 58 с.
4. Ляшков В.И., Потапочник В.В. Вязкость водных растворов глицерина // Вестник ТГУ. – 1997. – Т.2, № 3. – С.337-339
5. Справочник химика. – М.-Л.: Химия, 1964. – Т.3. – 1005с.
6. Теоретические основы теплотехники. Теплотехнический эксперимент / под ред. В.А. Григорьев, В.М. Зорин. – 1988. – 560 с.
7. Цифровая обработка сигналов. Моделирование в Simulink. – СПб.: БХВ-Петербург, 2012. – 432 с.



**Калинчак В.В., Черненко А.С., Жуковская О.В.**

**Потенциальное влияние неизотермичности и градиента концентрации на стоксовское движение шарика в водно-глицериновых растворах**

**АННОТАЦИЯ**

*Проводится анализ движения стального шарика диаметром 4.37 мм в водно-глицериновых растворах комнатной температуры. Показано, что незначительное отличие начальной температуры шарика от температуры раствора, существенно влияет на изменение скорости движения шарика. Это связано с сильной зависимостью динамической вязкости жидкости от температуры и концентрации воды. Исследование характера движения шарика в водно-глицериновом растворе показало, что предварительно перед проведением исследования необходимо перемешать его. При длительном стационарном хранении происходит гравитационное розшиару ния.*

*Для глицерина, что находится довольно много времени открытым в помещении, отмечено расслоение. Так гигроскопичность глицерина приводит к накоплению в нижней части вертикальной кюветы около 7.4 об. % воды. Это приводит к уменьшению вязкости жидкости примерно в 3 раза по отношению к вязкости глицерина при той же температуре.*

*Экспериментальное исследование изменения скорости движения шарика проводилось методом цифровой обработки видеоданных. Процесс падения шарика в жидкости снимался с помощью видеокамеры с частотой 30 кадров в секунду.*

*Результаты полученных значений вязкости водно-глицериновых растворов сравнивались со значениями по полученной аппроксимирующей формуле.*

**Ключевые слова:** вязкость, водно-глицериновые растворы, движение, шарик.

**Kalinchak V.V., Chernenko A.S., Zhukovskaya A.V.**

**Potential influence of nonisothermality and concentration gradient on ball's Stokes motion in aqueous-glycerol solutions**

**SUMMARY**

*The movement of a steel ball with a diameter of 4.37 mm in aqueous-glycerol solutions at room temperature is analyzed. It is shown that a slight difference between the initial ball's temperature and the solution temperature significantly affects the change in the ball speed. This is due to the strong dependence of the dynamic liquid viscosity on the temperature and water concentration. A study of the ball movement in aqueous-glycerol solution showed that it is necessary to mix it before the study. During long-term stationary storage, gravitational stratification occurs.*

*For glycerin, which is open for a long time indoors, delamination is observed. Thus, the glycerol hygroscopicity leads to the accumulation in the lower part cylinder of about 7.4 vol. % water. This reduces the liquid viscosity by about 3 times regarding the viscosity of glycerin at the same temperature.*

*An experimental study of changes in the ball speed was performed by digital video processing. The process of ball falling in the liquid was recorded using a video camera with a frequency of 30 frames per second.*

*The results of the obtained values of aqueous-glycerol solutions viscosity were compared with the values of the obtained approximating formula.*

**Key words:** viscosity, aqueous-glycerol solutions, motion, ball.

UDK 536.7

**Vitaly B. Rogankov, Oleg V. Rogankov, Marina V. Shvets.**

*Odessa National Academy of Food Technologies, Department of Physical-Mathematic Sciences, 1/3 Dvoryanskaya str., Odessa, 65082, Ukraine;*

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

## **Classic origin of mesoscopic critical and boyle's singularities simulated by fluctuational potential**

*We have used the developed recently methodology of the congruent vapor-liquid (CVL) diagram for prediction, in particular, of the entire vapor-liquid equilibrium (VLE) diagram in the test-fluid argon. The former is based on the proposed earlier principle of the global fluid asymmetry (GFA) which rejects the conventional concept of a unified fluid equation of state (EOS) in both sub- and supercritical regions. In contrast to the traditional VLE-locus applicable in the restricted (subcritical) range between critical ( $T_c$ ) and triple ( $T_t$ ) temperatures, the CVL-locus spans the much more wide ranges of fluid states located between the generalized Boyle's (B) points ( $\rho \rightarrow 0, T_B^{FT}$ ], ( $T \rightarrow 0, \rho_B^{FT}$ ] predicted by FT-model of fluctuational thermodynamics. The new shape, location and the opposite sign of curvature for the boundary of metastable liquid which does not pass over CP (critical point) have been revealed in the global fluid (f) temperature range ( $0, T_B^{FT}$ ) including its supercritical segment. The classical GFA-origin of the asymptotic criticality is unambiguously established without any appeals to the non-classical scaling phenomenology but in accordance with its main findings, at least, in the regions of stable and metastable liquid. Since the fundamental concept of a homogeneous equilibrium Gibbsian phase achieves the limit of its applicability in the simulated discrete  $N, V$ -systems of the Lennard-Jones' particles, their metastable, at best, states are highly-probable in the conventional scales of VLE-simulation.*

**Keywords:** *congruent vapor-liquid diagram, boundary of metastable liquid, global fluid asymmetry.*

**1. Introduction.** There is a set of objective difficulties in the various experimental and/or simulation methodologies usable for determination of an *actual* (i.e. *non-mean-field* (*mf*)) critical point's (CP-) position. At least two parameters from its EOS-thermodynamic set:  $\{T_c, P_c$  (*critical fields* [1]) and  $\rho_c, Z_c = P_c / \rho_c k T_c$  (*critical densities* or *volumes*:  $v_c = 1/\rho_c$ ) $\}$  are hardly measurable by the direct experiment with an uncertainty better than one percent. The standard extrapolation of the coexistence-curve (CXC) data simulated *far away from CP* by a combination of the asymptotic scaling law and the so-called *mf-rectilinear diameter* is the rather arbitrary procedure. Its uncertainty becomes especially undesirable within the small asymptotic CP-vicinity:  $\Delta\tau = |1 - T / T_c| \lesssim 10^{-3}$ . The discrepancies between the recommended by different authors  $\rho_c$ -values can lead, in principle, to the significant uncertainties at the estimation of standard substance-dependent amplitudes  $B, \Gamma, D$  and the respective *universal* EOS-exponents:  $\beta, \gamma, \delta$  [1, 2]. The isochoric heat capacity  $C_v$ -parameters  $A, \alpha$  become especially elusive in this case. The common feature of the power-law definitions is an attempt to elucidate the asymptotic behavior of the strongly- or

weakly-fluctuating [1] local densities ( $\rho$ ,  $v$ ,  $s$  – specific entropy) at the given subcritical  $(T^-, P^-)$ - and/or supercritical  $(T^+, P^+)$ -equilibrium state-points. One usually determines the non-classical CP-trends in terms of the smooth functions defined alongside either CXC or the CP-isolines:  $\rho_g [T^- \rightarrow T_c, P_v(T^-)]$ ,  $\rho_l [T^- \rightarrow T_c, P_v(T^-)]$ ,  $\rho(P^{+/-} \rightarrow P_c; T_c)$ ,  $\chi_T(T^+ \rightarrow T_c; \rho_c)$ . The square branches denote here and below the implied functional dependences along CXC.

Strictly speaking, only the most problematic for an experiment CP-exponent  $\delta$  implements an important *inverse* task in which the pressure  $P^{+/-}$  (i.e. the thermodynamic field [1]) is considered as the function of independent density  $\rho$  given alongside the fixed *a priori*  $T_c$ -value. At a glance, just this choice should be appropriate to test the asymptotic scaling law  $P(\rho^{+/-} \rightarrow \rho_c; T_c)$  with two above-mentioned parameters ( $D$ ,  $\delta$ ) not only by the direct experiment but also by the most usable  $NVT$ -ensemble of MD (molecular-dynamical) simulations [3]. Obviously that both extensive but, at best, *mesoscopic* (Sect. II) parameters  $N, V = L^3$  of a simulated box should be *simultaneously* fixed to study the realistic fluctuation dynamics of any equilibration in the CP-vicinity. However, there are some paradigms of the conventional non-classical criticality, which forbid to realize namely such plan.

One admits that all real fluids ( $f$ ) (Ar, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O,...) belong to the special *class of universal criticality* [1,2] which is determinable by the Ising-based *Ib-systems*. Its distinctive features follow from the adopted so basic Ib-model of a lattice gas:

- (i) the imposed primitive thermodynamic Ib-symmetry between the respective liquid ( $l$ ) and gas ( $g$ ) CXC-densities at  $T^- \leq T_c$  with constant (vertical)  $T$ -independent “diameter”:  $\rho_d = [\rho_g(T^-) + \rho_l(T^-)] / 2$ ;
- (ii) the underlying “particle-hole” lattice-gas’-symmetry symbolized by the  $\pm$  signs standing before both CXC-branches:  $B_l = |-B_g|, \beta_l = \beta_g$  (it is usually postulated also for the other subcritical EOS-exponents:  $\gamma_l = \gamma_g$ ;  $\delta_l = \delta_g$ );
- (iii) the absence of an inherent for real fluids isothermal latent heat of ( $g, l$ )-transition:  $h(T^-) = T^- [s_g(T^-) - s_l(T^-)]$  in the ordinary lattice-gas;
- (iv) the implied external zero-field and the respective zero-value of its  $T$ -derivative (density) lead to the degeneracy of the thermodynamic Clausius-Clapeyron’s differential equality.

The remarks (i-iv) confirm the rather restrictive nature of the adopted basic Ib-model at the description of CP-vicinity in real  $f$ -states. On the other hand, the assumed by the original van der Waals’ vdW-EOS concept of an *isothermal (g,l)-continuity* in both  $(T^{+/-})$   $f$ -regions leads unavoidably to the known vdW-loop with its conventional but rather controversial interpretation of the binodal-spinodal construction. We mean here the physically questionable for a finite-volume ( $N, V$ )-system of interacting particles predictions of the equilibrium unstable states ( $\chi_T < 0$ ), the

*negative* pressures ( $P < 0$ ) of *spinodal decomposition* (?) and the supposedly erroneous critical *mf-parameters* ( $T_c^0, P_c^0, \rho_c^0, Z_c^0 = 3/8$ ) for the so-called *Andrews-van der Waals' CP* [2,4]:

$$(\partial P / \partial \rho)_{T_c} = 0 \quad (a) \quad \left( \partial^2 P / \partial \rho^2 \right)_{T_c} = 0 \quad (b) . \quad (1)$$

The first condition of the type Eq.(1a) defines also the *mf-spinodal* at  $T^- < T_c$  . Simultaneously, it should be fulfilled along any two-phase *isotherm-isobar* ( $T^-, P^-$ ).

Some authors have exploited recently the similar vdW-formalism of (*g,l*)-continuity combined either with the oversimplified particle-hole model [5] or with the non-equilibrium gradient-type's [4,6] models of non-homogeneity. The common aim was to reveal the presumed existence of the *higher (third)-order (g,l)-transition* in the supercritical  $T^+$  -region of *f*-states. In one case [5] a combination of the precise tabular EOS-data for Ar, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O with the modelistic percolation transition has led to the “disappearance” of a single *mf-CP* itself determined by Eq.(1). More accurately, it becomes the horizontal *critical* ( $T_c, P_c$ ) *isotherm-isobar-line*. Such construction resembles, of course, the coincidence of isotherms with isobars in a first-order transition. Their presumable critical “counterpart” termed *rigidity* [5] is limited, however, by two “spinodal” point-densities of the reversible percolation ( $g \rightarrow l$ )- and ( $l \rightarrow g$ )-transitions. In other case [6], a combination of the thermodynamic four-dimensional *phase space* formed by coordinates (fields) and momenta (densities) ( $P, T; \rho, \sigma = \rho s$ ) with the non-equilibrium gradient terms (defined only for *densities* of the number particles:  $\rho = N/V$  and entropy  $\sigma = S/V$ ) was used. Such approach has provided a possibility to discuss the *dynamical* (i.e. *t*-dependent) *PVT-behavior* (?) of the vdW-fluid's criticality in terms of its *extended* chemical potential:  $\mu \left[ T, P; \rho, \sigma \left| \nabla \rho \right|^2, \left| \nabla \sigma \right|^2 \right]$ . Besides, the proposed in [6] methodology introduces *on the ad hoc basis* the continuous dependence for both vdW-coefficients (*a,b*) defined along an *isotherm-isobar* too:  $b(T, P)$ ,  $a(T, P)$ . Only *T*-dependent coefficients are admissible (Sect. II,III) in the framework of any cubic EOS.

The FT-(*fluctuational thermodynamics*) model developed earlier [7-12] and used in the present work excludes the itself traditional notion of an *isotherm-isobar* determined as a line with the continuously variable densities. The latter leads not only to the formal divergences of compressibility  $\chi_T$  and expansivity  $\alpha_P$  everywhere within *mf-binodal*. Indeed, the choice of the standard grand-canonical ( $V; T, \mu$ ) and isobaric ( $N; P, T$ )-ensembles *with two fixed coordinates-fields* cannot define comprehensively [4] the state of two-phase or, generally, heterophase assembly. Both pairs of their conjugated momenta-densities:  $\rho, \sigma = \rho s$  or specific (per mole or per particle) quantities:  $v, s$  may vary locally within the given limits *without changing of the fixed fields*:  $\mu, T$  or  $P, T$  respectively. In other words, the transformation of the measurable  $P, v, T$  EOS-surface into that determined exclusively by the fields:  $P, \mu, T$  Gibbsian-surface [1] might, in principle, “wash off” the realistic heterophase struc-

tures of real fluids and their mixtures.

**2. Fluctuational – thermodynamic nature of mesoscopic simulations.** Thermodynamics assumes a possibility of the Gibbsian (i.e. macroscopic) isothermal differentiation applied to the thermodynamic *fields* of pressure  $P$  and chemical potential  $\mu$ . The latter is determined for a pure substance as the specific (per particle) Gibbs' function:  $G = N\mu(T, P)$ . The methodology of unified EOS adopts that its inconsistent variable of the mean (i.e. uniform) number density  $\rho = N / V = 1 / v$  can be used as independent one either to realize the Maxwell's rule at  $T^- < T_c$  or to define the “fundamental extensive state function” of “rigidity” [5] at  $T^+ \geq T_c$ :

$$(dP / d\rho)_{T \geq T_c} = \rho(d\mu / d\rho)_{T \geq T_c} = w(T^+). \quad (2)$$

This local  $\rho$ -parametrization of the Gibbs-Duhem's differential form is based on the implied assumption of a smooth EOS-surface  $\rho(P, T)$ . It becomes not completely correct (due to the inconsistent choice of independent variable) if the finite-volume *small N-systems* (termed in [10-12] the *mesoscopic N, V-systems*) composed by the small number of constituent particles should be considered. In this case, one has to distinct [30] the uniform above-mentioned chemical potential  $\hat{\mu} = G / N$  from its differential form  $\mu = (\partial G / \partial N)_{T, P}$ . Such distinction leads to the  $N$ -dependent difference, which one has to take into account at the simulation of two-phase  $f$ -states. The Gibbsian related to one particle model of a smooth field  $\mu(T, P)$  implied, in particular, by Eq.(2) as well as by the conventional methodology of VLE-simulations [13] should be modified in this case by  $N$ -dependent equality:

$$(\partial \hat{\mu} / \partial N)_{T, P} = (\mu - \hat{\mu}) / N \equiv \Delta\mu / N. \quad (3)$$

This refinement of the standard *test-particle* methodology proposed by Widom [31] is especially important due to the practically mesoscopic ( $m$ -) volumes of the mostly simulated VLE-diagram. Hill [30] emphasized that *small system effects in the regions of phase transition and criticality are especially noticeable*. In particular, an additional independent variable  $N$  (discrete by nature) appears in the generalized Clausius-Clapeyron's system of equalities [30]. It can be termed as the formal sign of mesoscopicity:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_N = \frac{s_g - s_l}{v_g - v_l} \equiv \frac{\Delta s}{\Delta v}, \quad (4)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial N} \right)_P = \frac{\Delta\mu}{N \Delta s} \quad (a) \quad \left( \frac{\partial P}{\partial N} \right)_T = -\frac{\Delta\mu}{N \Delta v} \quad (b), \quad (5)$$

where the left-hand sides and the difference  $\Delta v = (v_l - v_g) / \rho_g \rho_l$  are measurable by experiment or by numerical simulation. Hence, the unmeasurable entropy-dependent differences  $\Delta\mu$  and  $\Delta s$  may be appropriately estimated only by Eqs.(3-5) with the implied differential equality between two uniform chemical potentials  $d\hat{\mu}_g = d\hat{\mu}_l$

taken alongside the unique CXC in the field space.

It was argued earlier [7-9] that the necessary thermodynamic choice of an extensive  $V$ -scale for  $f$ -state leads in the thermodynamic limit:  $\rho = \lim_{V \rightarrow \infty} (N/V)$  to the

special role of its conjugated variable  $P$ -pressure. The respective *thermodynamic* FT-Hamiltonian determined in the four-dimensional phase space is degenerated on the thermodynamic Gibbs' surface:  $H(P, T; v, s) = 0$ . The role of a new FT-Hamiltonian passes, as a result, just to  $P(v, T)$ -EOS with the exclusive role of a constant specific entropy  $s$  (as the path of "FT-motion"). We refer now the interested readers to the development of an alternative geometric concept by Maslov [16,17] in which just the alternative role of the Gibbs'-function  $G = N\mu(P, T)$  was discussed. This main "tool" of classical WMG-phenomenology [9] originated to construct the actual VLE-diagram on the base of a *unified* (i.e. common for both coexisting  $f$ -phases) EOS is highly modelistic by nature for a real *mesoscopic* finite-volume  $(N, V)$ -system. One cannot realize the verification of the supposed equality  $\mu_g(T^-, P^-) = \mu_l(T^-, P^-)$  by the direct VLE-experiment. Moreover, its plausible two-phase imitation in the widely usable numerical GEMC (Gibbs ensemble Monte Carlo) simulation [13] requires, to our mind, the serious oversimplifications. It arises just due to the implied isothermal  $\mu_f(\rho_f, T)$ -dependencies. *GFA-principle omits the described "μ-problem" at the construction of CVL-diagram.*

In the present work we intend to argue that some postulates of the classical WMG-phenomenology [9] should be rejected, at the study of realistic finite-volume  $(N, V)$ -systems. In their mesoscopic volumes (simulated at the given nano-scales of length and volume  $V = L^3$ ) the main vdW-hypothesis of  $(g, l)$ -continuity and reversibility of its two variants ( $g \rightarrow l$ ) and ( $l \rightarrow g$ ) achieves the limit of its applicability. Hence, the impact of a discrete variable (number of particles  $N$ ) cannot be negligible at any estimation of the two-phase thermodynamic field  $(T, P; \mu)$  variables. Moreover, the different physical nature of *mechanical* ( $\rho = N/V$ -density,  $P$ -pressure (momentum flux),  $H = E_{kin} + E_{pot}$  – Hamiltonian (total mechanical energy of a conservative force-field) *variables* and *thermal* ( $T$  – temperature,  $\mu$  – chemical potential per particle,  $e = E/N$  – internal energy per particle,  $s = S/N$  – entropy per particle) *variables* has to be taken into account by the appropriate simulation  $f$ -models. As a result, the unavoidable distinctions in the local discrete structures of  $g$ - and  $l$ -states might be presumably described in terms either the *different interparticle effective potentials*  $\phi^f(r)$  accepted separately for every  $f$ -phase or by the distinguishable primary effective parameters (well-depth  $\varepsilon^f$  and/or collision-diameter  $\sigma^f$ , first of all) determined for the *same*  $\phi^{g,l}(r)$ -function. At last, a possibility of metastable, at best, local heterogeneous  $f$ -states, simulated by the conventional MD- and MC-techniques

should not be excluded from analysis of the predicted thermodynamical properties (in spite of the formal, highly-modelistic signs of the attained equilibration).

To test and corroborate the proposed FT/LJ-methodology of CXC-simulations carried out in the framework of CVL-diagram, the choice of argon in Sections III,IV seems to be the most appropriate. Its experimental and correlated by the empirical EOS data [18,19] as well as simulated [20] CXC-data incorporated in the fundamental EOS [21] are plentiful. Thus, the detailed classical and non-classical variants of a *unified* EOS are also well-known. The widespread belief in the similarity of real Ar to the model LJ-fluid is here noteworthy. Its correctness will be discussed below in the context of comparison with the FT/LJ-predictions of the present work.

**3. Main concepts and hypotheses of cvl-diagram.** The above-mentioned attempts to lay the foundations of the third-order phase (g,l)-transition at  $T^+, P^+$ -states (see, for example, [5,6]) are similar to the long-standing problem of supercritical *quasi-spinodal* (locus of zero-curvature:  $(\partial^2 P / \partial \rho^2)_{T^+} = 0$ ) formulated by Semenchenko [22]. This author introduced the notion of *above-critical phase transition* in spite of the unified EOS and the Gibbsian concept of a homogeneous equilibrium phase used in consideration. The manifold of gas-like  $(T^+, P^+)$ -states at  $\rho^- \leq \rho_c$  located within this locus was termed by him [22,23] *the region of a lowering f-stability*. However, this approach needs the high-level accuracy of EOS to be convincing in its conclusions.

The same problem arises if the widely discussable construction of so-called Zeno-line (locus of the unit *quasi-ideal-gas* (qig) compressibility factor  $Z_{qig} = 1$ ) should be obtained [23-25]. It was used by many authors [24-29] for CP-predictions. The construction of Zeno-line covers continuously the whole *f*-range between two asymptotic Boyle's points  $(T_B, \rho_{Z=1} \rightarrow 0)$  and  $(\rho_B, T_{Z=1} \rightarrow 0)$ . Its original definition of  $T_B$ -parameter [23] is based on the Boyle's condition accepted for the model-dependent second virial coefficient:  $B(T_B) = 0$  chosen for (N,V)-system. So one can use either its approximate estimate for the vdW-fluid, for example, or the more sophisticated interpretation for the LJ-fluid [24,25] and so on:

$$B_{vdW} \approx b - a / kT \quad (a) \quad T_B^0 = a / kb = (a / k) \rho_B^0 \quad (b) \quad (6)$$

$$\rho_{Z=1} / \left[ \frac{T_B}{C(T_B)} \left( \frac{dB}{dT} \right)_{T_B} \right] \approx \frac{\rho_{Z=1}}{\rho_B} = 1 - \frac{T}{T_B} \quad (7)$$

The restrictions of the hardly available accurate knowledge of the third virial coefficient  $C(T_B)$  as well as of the *T*-derivative of the second coefficient calculated at the sought-for Boyle's temperature  $T_B$  are obvious. They lead, often, to the rather rough estimates of *B*-parameters and CP-position by Eqs.(6,7) complemented by the rule of «rectilinear diameter».

It was shown recently [15] that such model-dependent uncertainty including that arisen due to the fit of empirical data is inherent for the prescribed linearity of Zeno-line. This feature makes the related Zeno-line with the other prescribed line of rectilinear diameter to be the rather ambiguous methodology. The latter points out supposedly the position of  $\rho_c(T_c)$  -value on the actual CXC. Even the rather unrealistic classical variant of the symmetric lattice gas has been exploited [26] for real fluids to develop the predictive scheme for estimation of  $Z_c$  -values.

Unfortunately, the relative failure of such formalism in the certain CP-predictions is recognizable not only by the asymptotic singularity of CXC-diameter [32] and/or its evident curvature for such polar fluids as methanol or water [26-28]. Its implicit but essential constraint is just the attempt to connect by the continuous Zeno-line the region of a very dilute fluid ( $\rho_{Z=1} \rightarrow 0$ ) near  $(T_B, P_{Z=1} \rightarrow 0)$ -point with a practically incompressible low-temperature [15,17] liquid ( $T_{Z=1} \rightarrow 0$ ) in the vicinity of  $(\rho_B, P_{Z=1} \rightarrow 0)$ -point. FT-model considers both asymptotic  $qig$ -uncertainties of the type 0/0 in the formal  $Z_{qig} = 1$ -definition as the questionable consequences of such attempt.

**4. The fluctuational type of potentials.** We have recently argued [14,33] that even the role of a dominant variable in above  $f$ -regions ( $1/kT$  in the former gaseous  $f$ -region and  $\rho$  in the latter liquid-like  $l$ -region) is drastically distinctive. The distinction should be reflected in the respective forms of  $f$ -dependent EOS. We report below the well-known [35-37] virial EOS for  $g$ -phase at the very small density truncated after the second virial coefficient  $B(T^* = kT/\varepsilon)$  to emphasize the dominant effect of a scaled reverse temperature ( $l/T^*$ ):

$$Z_{LJ}^g - 1 \approx \frac{2\pi\rho^*}{3} \left[ \left( \frac{l}{T^*} \right)^{D/n} \gamma\left(1 + \frac{D}{n}\right) - \left( \frac{l}{T^*} \right)^{D/m} \gamma\left(1 + \frac{D}{m}\right) \right]. \quad (8)$$

Here the implied infinite-range Lennard-Jones ( $l, n/m$ )-potential is:

$$\phi_{LJ}(r) = l\varepsilon \left[ (\sigma/r)^n - (\sigma/r)^m \right], \quad (9)$$

$D = 3$  – dimensionality;  $\gamma(x)$  – Euler's gamma-function,  $(l = 4, n = 12, m = 6)$  – the realistic most popular set of universal LJ-parameters and the reduced density  $\rho^*$ :  $2\pi\sigma^3\rho/3 = (4v_0)\rho \equiv b\rho$  is equivalent to the vdW-excluded volume.

The FT-estimates of the substance-dependent molecular parameters are principally different from those based just on the experimental  $B(T)$ -data for  $g$ -states [36]. One should know CP-parameters and two main PCS-factors ( $Z_c, A_c \equiv Ri$ ) of similarity to predict the standard pair  $(\varepsilon^f, \sigma^f)$  of molecular characteristics in *any f-phase for any simple or complicated substance* [11,12,14,15]:

$$\varepsilon^{g,l} = kT_c(1 - Z_c) = kT_c - P_c / \rho_c, \quad (10)$$



$$\sigma^g = (3b_g / 2\pi)^{1/3} = \{3(A_c - 2) / [4\pi\rho_c(A_c - 1)]\}^{1/3}, \quad (11)$$

$$\sigma^l = (3b_l / 2\pi)^{1/3} = [1 / (2\pi\rho_c)]^{1/3}. \quad (12)$$

The last FT-definition is quite important for the formulation of GFA-principle and for its realization by the CVL-diagram methodology. Eq.(12) can be derived from Eq.(11) by the substitution of the universal for all vdW-fluids critical slope  $A_c^0 = 4$ . So to determine the value of effective diameter  $\sigma^l$  in  $l$ -phase one should use not only three actual CP-parameters ( $T_c, P_c, \rho_c$  or  $Z_c$ ) from Eq.(10) but also the implied classical vapor-pressure slope:  $(dP_v^0 / dT)_{T \rightarrow T_c}$ . This FT-definition elucidates the meaningful inherent correlation between two fundamental  $vdW$ - and  $LJ$ -models of  $f$ -states.

To illustrate this important conclusion of FT-model let us note that Eq.(8) must lead to the Boyle's condition  $Z_{LJ}^g \rightarrow 1$  by two concomitant trends:  $\rho^* \rightarrow 0$  and:

$$T_B^* \rightarrow l [\gamma_{att}(3/2) / \gamma_{rep}(7/4)]^4 \approx 3.441. \quad (13)$$

This known LJ-result [34] provides the following. FT-estimate of the Boyle's temperature:

$$\tau_B = T_B^* / T_c^* = T_B^*(1 - Z_c) \approx 2.437. \quad (14)$$

Its distinction from the larger estimate ( $\tau_B = 2.627$ ) reported by Ben-Amotz and Herschbach [24] is explainable by the "universal" LJ-estimate:  $T_c^* \approx 1.31$  [20,21]. It corresponds to FT-estimate:  $T_c^* \approx 1.412$  obtained namely for Ar. Thus our estimate:  $T_B^{Ar} = \tau_B \cdot 150.66 \text{ K} \approx 367.2 \text{ K}$  is significantly lower than that reported in [24]:  $T_B^{Ar} = 408 \text{ K}$  – estimate based on the hardly available data from Eq.(7). At the same time, the vdW-variant ( $A_c^0 = 4$ ) extended on the entire range of  $f$ -densities  $\rho \in (0, \rho_B]$  leads independently to the similar values of vdW-estimates following from Eq.(6):  $\tau_B = 9Z_c \approx 2.627$ . It gives the value  $T_B = 395.8 \text{ K}$  usable by many authors [23, 25-27, 29].

The inherent correlation between vdW- and LJ-models [11,12] becomes especially apparent at the discussion of  $\rho_B$ -magnitudes. FT-estimate of  $\omega_B = \rho_B(T \rightarrow 0) / \rho_c$ -value is independent on Zeno-methodology (as well as, the above-discussed FT-estimate of  $\tau_B$ ) and is based on the local FT-EOS derived [14,33] for  $l$ -phase of LJ-fluid:

$$Z_{LJ}^l - 1 = \frac{l}{T^*} \left( \frac{n}{D} \rho^{*n/D} - \frac{m}{D} \rho^{*m/D} \right). \quad (15)$$

Its solution at the condition  $Z_{LJ}^l = 1$  and the arbitrary  $T^*$  provides the value:

$$\omega_B = \rho_B^* / \rho_c^* = \left( \frac{n}{m} \right)^{-D/(n-m)} / 0.1905 \approx 3.711. \quad (16)$$

It is the physically meaningful quantity ( $\rho_B^* = 1/\sqrt{2}$ ). It corresponds to the estimate:  $2.63 / 0.713 = 3.689$  ( $\sim 0.6\%$ ) obtained by Ben-Amotz and Herschbach [24]. They derived it from the theoretical virial coefficients [36] for the infinite-range (i.e. *mf*-) LJ-potential (used at the estimate of  $\tau_B = 2.63$  and Zeno-slope 0.713). For Ar these authors obtained the essential deviation:  $2.70 / 0.775 = 3.484$  from the supposedly basic LJ-fluid. Their estimate of  $\omega_B$  is closer to the Timmermans-vdW estimate [23]  $\omega_B = 1/Z_c = 3.42$  which fails, however, for the recommended in [20,21] the “best” estimates:  $Z_c^{LJ} \equiv P_c^* / \rho_c^* T_c^* = 0.126 / (0.314 \cdot 1.31) = 0.3063$  ( $\omega_B^{LJ} = 3.265$ ).

The independent FT-predictions by Eqs.(15,16) are based on the realistic FT-values of critical density  $\rho_c^* = 0.1905$  and critical temperature  $T_c^* = 1.412$  for Ar ( $Z_c = 0.2919$ ). They will be used below instead of the conventional LJ-set [20] as the reference LJ-parameters of *mf*-criticality. The aim is to introduce then the well-established FT/LJ-procedure of a *short-range LJ-potential*. It follows from GFA-principle and from FT-estimate of  $\sigma^g$ -diameter by Eq.(11). Hence, the inherent inter-relationship between the properties of *g*- and *l*-phases implied by Zeno-methodology does exist in FT-model too. However, it is much more subtle in the latter, which rejects completely the predictive methodology of a *unified* EOS.

In particular, the shape of  $Z_{LJ}^l$ -contours for the local FT-EOS (15) derived exclusively for liquid is the very different from that illustrated by [24] for CH<sub>4</sub>. Nevertheless, the locus of maxima for the set of  $Z_{LJ}^l$ -contours *coincides with the unique FT-predicted isochore*:  $\omega_t = 2.624$ . It seems to be passing through or nearly the real triple point:  $\tau_t = 2.639$  of Ar [18,19]. This FT-isochore of a triple point  $\omega_t$  forms together with the isochore of a closed-packed solid  $\omega_B$  the *specific for every substance* range of densities:  $\omega_B \div \omega_t = 3.711 \div 2.624$  in which the liquid might certainly exist only as the *metastable* one. Such simple and plausible FT-estimate of two boundaries restricting the acceptable range for a variety of phase transitions between the crystal solid (*cs*), amorphous solid (*as*) and metastable liquid (*ml*) can be very useful for the model calculations.

One may conclude that the common *mf*-restrictions of above EOS-forms are:

- (i) the implied infinite range of pair interactions;
- (ii) PCS-concept of only two main molecular scales ( $\varepsilon, \sigma$ ) or thermodynamic scales ( $a, b$ ) while, at least, three independent critical parameters ( $T_c, \rho_c, P_c$ ) are necessary to indicate the fluids with the interactions deviated a substantially from the reference, *mf*-based LJ-potential;
- (iii) the unspecified, strictly speaking, region of EOS-adequacy because, in practice, one compares the theoretical values of *T*-dependent virial coefficients in a step-

by-step manner with their “experimental  $\rho$  –dependent counterparts” to fix such regions;

- (iv) the loss of important thermodynamic information in any two-term EOS arisen due to the restrictive (physically oversimplified) nature of the conventional ideal-gas (*ig*) reference EOS:  $Z_{ig} = 1$  [34];
- (v) an unsatisfactory choice of the more sophisticated but *singular reference models* of *f*-states (hard or soft spheres (*hs* or *ss*), rectangular (*square*) or triangular potential wells (*sw* or *tw*) and so on) in the frameworks of more advanced perturbation expansions.

**5. The fluctuational nature of correlation integrals.** To explain the general concept of CVL-diagram, let us remind that Zeno-line does not provide any information concerning either the *metastable f*-phases or solid *cs*- and *as*-phases. Its approximate linearity of Eq.(7) in the  $(T, \rho)$ -plane stems from the elimination of one  $b\rho \equiv \rho / \rho_B^0$ -root due to the adopted classical *qig*-condition  $Z_{vdW} = 1$  in the original vdW-EOS;

$$Z_{vdW} - 1 = \frac{b\rho}{1-b\rho} - \frac{a b\rho}{b k T} = \frac{\rho}{\rho_B^0} \left( \frac{1}{1-b\rho} - \frac{a}{b k T} \right). \quad (17)$$

The same *qig*-condition applied to the local LJ-EOS (8) for *g*-phase and to the local Eq.(15) for *l*-phase leads either to the similar artificial  $T_B^*$ -isotherm (instead of  $T_B^*$ -point at  $\rho_g^* \rightarrow 0$ ) or to the artificial  $\rho_B^*$ -isochore (instead of  $\rho_B^*$ -point at  $T^* \rightarrow 0$ ), respectively. Their artificial alternative is the strict linearity of Zeno-line and the interchangeable role of reduced density  $\bar{\rho} = \rho / \rho_B^0$ - and reduced *field*  $\bar{T} = T / T_B^0$ -variables following from Eq.(7). Thus, the used by many authors [23,24,29] definition of second virial coefficient  $B_{vdW}(T)$  by *T*-hyperbola from Eq.(6a) does not exclude the existence of curvature in the supposedly “rectilinear” CXC-diameter for the original vdW-EOS. GFA principle consider that the main shortcoming of this cubic equation is its implied concept of a unified EOS. One should avoid it to retain the advantages of simplicity and to provide the physically-motivated *f*-description.

Recently we have proposed [12,14,33] to distinguish three different fluctuation (*f*-), mesoscopic (*m*-) and gaussian (*g*-) regimes in dependence on their finite-volume scales chosen at the study of  $(N, V)$ -system. The respective scale of ranks (from the complicated FT-EOS to its simplest variant) is:

$$Z_{FT}^f - 1 = \frac{b_f(T)\rho - c_f(T)}{1 - b_f(T)\rho} - \frac{a_f(T)\rho}{kT}, \quad (18)$$

$$Z_{FT}^m - 1 = \frac{b_f(T_c)\rho - c_f(T_c)}{1 - b_f(T_c)\rho} - \frac{a_f(T_c)\rho}{kT}, \quad (19)$$

$$Z_{FT}^g - 1 = \rho \left[ \frac{b_f}{1 - b_f \rho} - T \left( \frac{\partial B^0}{\partial T} \right)_\rho \right], \quad (20)$$

where  $B^0(T, \rho)$  corresponds [37] exactly to the original vdW-EOS (17). Its introduction refines the definitions of Boyle's parameters in comparison with Eqs.(6,7):

$$\rho_B = \rho_B^0 - \left[ T \left( \frac{\partial B^0}{\partial T} \right)_\rho \right]^{-1}, \quad (21)$$

$$T_B / T = \rho_B^0 T \left( \frac{\partial B^0}{\partial T} \right)_\rho. \quad (22)$$

The smallest volumes are located in the range of *locally-heterophase fluctuations* (*f*-regime) formed by two limits of volume. The lowest boundary is compatible with the incompressible hard-core volume:  $\sim d^3$  of the FT-modified *short-range FT/LJ-potential* [11, 14, 33] with three characteristic constants ( $\varepsilon, \sigma > d, r_c$  – the cut-off radius of direct interparticle attraction). The reduced value of latter ( $\lambda = r_c / \sigma$ ) normalized by either CP-dependent  $\sigma^g$  from Eq.(11) or by  $\rho_c$ -dependent  $\sigma^l$  from Eq.(12) is assumed to be *f*-independent. It forms the highest natural boundary of *f*-regime:  $\sim r_c^3$ . Any simulations of (*N, V*)-system performed within the above boundaries of volume  $V \in (\sim d^3, \sim r_c^3)$  should be *controllable by the most general FT-EOS* (18) *with the known set of f, T-dependent coefficients* (see [9-12]).

Its specific form of Eq.(19) for *m*-regime (its volumes are less than the correlation volume  $\xi^3$  implies the persistence of *qig*-fluctuations. Thus the conventional *ig*-asymptotic trend at ( $\rho \rightarrow 0, P \rightarrow 0$ ) [35] is modified in the discussed *f, m*-regimes where  $Z_{qig} \rightarrow 1 - c_f(T)$  or  $Z_{qig} \rightarrow 1 - c_f(T_c)$ , respectively. We emphasize, once more, that FT-model, in contrast to the other fluctuation methodologies in which only one extensive quantity *N* or *V* is fixed, studies and simulates the real single-phase *f*-systems with the average density  $\rho = N / V$ . The posed aim is an investigation of the field fluctuations  $\delta T, \delta P$  without any attempts to use the basic *ig*-model of statistical mechanics formulated for the system of material non-interacting point-particles [35] ( $\varepsilon \rightarrow 0, \sigma \rightarrow 0$ ). Its formal trend to the infinite isothermal compressibility:  $\chi_T^{ig} = (\rho k T)^{-1} = P^{-1} \rightarrow \infty$  is obvious.

The classical WMG-phenomenology of a first-order phase transition introduces the similar and unrealistic from our viewpoint locus of infinite values  $\chi_T(\rho, T^-)$  *termed* spinodal [23]. Such a highly-model definition for a finite-volume (*N, V*)-system at a given density leads to its inaccessibility by experiment [37]. Moreover, itself  $\chi_T$ -“indicator” of the fluctuation behavior can be formally excluded [12] from

the statistical-mechanical system of equations written for the total pair  $H(\rho, T)$ - and direct  $C(\rho, T)$ -correlation integrals [2,35]:

$$\frac{\rho C(\rho, T)}{1 - \rho C(\rho, T)} - \rho H(\rho, T) = 0. \quad (23)$$

The spectacular similarity of Eq.(23) with the right-hand-side of vdW-EOS (18) taken under the *qig*-constraint  $Z_{vdW} = 1$  demonstrates unambiguously that the above-mentioned exclusion of an “extra”-root  $\rho C(\rho, T)$  at this condition will lead at  $\rho \rightarrow 0$  to the apparent *congruous relation* denoted below by the double arrow:

$$H(\rho, T) / C(\rho, T) \Leftrightarrow T_B^0 / T. \quad (24)$$

It does not realized along the classical spinodal where:  $H_{sp}(\rho, T) \rightarrow \infty$  due to its definition. The refinement achieved by Eq.(22) becomes of great importance.

This observation was one of the main stimulus for FT-model [12] to introduce the physically-realistic finite limits of action for correlation integrals (i.e. the *total* correlation radius:  $\xi(\rho, T)$  for  $H(\rho, T)$  and the *direct* correlation radius of attraction  $r_c$  for  $C(\rho, T)$ ). Hence, the implied FT-correction to the *total correlation integral* arisen due to the introduction of fluctuation coefficient  $c_f(T)$ :

$$C_{FT}(\rho, T) \Leftrightarrow b_f(T) \quad (a) \quad H_{FT}(\rho, T) \Leftrightarrow \frac{a_f(T)}{kT} + \frac{c_f(T)}{\rho(1 - b_f(T)\rho)} \quad (b) \quad (25)$$

has everywhere the finite value in the wide compressible *f*-regime even if the inequality  $\xi > r_c$  is fulfilled. Respectively, the divergence of  $H_{FT}(\rho, T)$  can be realized only in the singular CP ( $\rho \rightarrow \rho_c, T \rightarrow T_c$ ) for which the limiting correlation radius tends unquestionably to infinity:  $\xi_c \rightarrow \infty$ .

Let us note that the  $\rho$ -dependent denominator of Eq.(25b) can be expressed [33] in terms of the reduced pressure  $P / kT_B^0$  too due to the interchangeable role of  $\bar{\rho} \equiv \rho / \rho_B^0$ - and  $\bar{T} \equiv T / T_B^0$ -variables along Zeno-line:

$$\bar{P} \equiv \frac{P}{\rho_B^0 k T_B^0} = \frac{\rho}{\rho_B^0} \left( 1 - \frac{\rho}{\rho_B^0} \right) = \frac{T}{T_B^0} \left( 1 - \frac{T}{T_B^0} \right). \quad (26)$$

This symmetric bifurcation of Zeno-variables noticed and discussed by many authors (see, in particular, [16,17]) makes the proposed in [24] separability by Zeno-line of the region of “soft” fluid from the region of “hard” fluid to be not enough informative. It is interesting to note, in this context, that the proposed by Ben-Amotz and Herschbach interpretation of  $\rho_B$  in terms of  $C(T_B)$  from Eq.(7) will lead to its divergence  $C(T_B) = b / [\rho(1 - b\rho)]$  at  $\rho \rightarrow 0$ .

One should consider undoubtedly the other  $(\bar{P}, \bar{T})$ - and  $(\bar{P}, \bar{\rho})$ -projections at the construction of CVL-diagram. Besides, the alternative dividing line located between *f*- and *l*-regions should avoid the evident crossing of the *cs*- and *as*-regions by

the standard Zeno-line. This rather complicated problem is solvable, in principle, by the non-classical FT-notion of an *universal ml-boundary*. It was introduced in the frameworks of CVL-diagram by the *unit relative compressibility line* (i.e. not by the unit compressibility factor line) related to the chosen unit:  $\tau = V_0 / V_\tau$  [12] of a fixed initial volume  $V_0$ :

$$\frac{\langle (\Delta N)_\tau^2 \rangle}{\langle N \rangle_\tau} = \left( \frac{\chi_T}{\chi_T^0} \right)_{ml} = kT (\partial \rho / \partial P)_{T+/-} = 1. \quad (27)$$

This boundary of a metastable liquid (*ml*) is independent on the absolute value of density  $\rho_{ml}$ . It corresponds to the achievable balance of *qig*-compressibility and *ml*-compressibility at any local density and local temperature from the total *f*-ranges ( $\rho \rightarrow 0, \rho_B$ ) and ( $T \rightarrow 0, T_B$ ), respectively. There are two possible strategies of its estimation. The first type corresponds to FT-EOS (19) with three constant  $T_c$ -dependent coefficients. They are determinative in the *m-regime of mesoscopic volumes* located between  $\sim r_c^3$ - and  $\sim \xi^3$ -limits:  $\sim r_c^3 < V < \sim \xi^3$  (of course, if the respective difference ( $\xi - r_c$ ) exists). It appears undoubtedly in the small near-critical region in which the density fluctuations of range longer than that of the intermolecular attraction become significant. The second type relates to the much wider *g-regime of gaussian fluctuations in the macroscopic finite volumes*:  $V > \sim \xi^3$ . It corresponds to vdW-EOS (20) which is applicable, however, in accordance with GFA-principle [11] to both *g*- and *l*-phases *separately*. Only in this *g*-regime as well as in its local realizations for a dilute *g*-phase and for a low-temperature *l*-phase by Eq.(15) the *qig*-constraint:  $Z_{qig} = 1$  is fulfilled.

**Conclusions.** The proposed finite-range type of fluctuation potential provides the promising tool for the simulation mesoscopic study of heterogeneous systems. In the small vicinities of a critical point and coexistence curve the obtained by the standard MD- or MC- simulations information can be, in principle, inaccurate or even qualitatively distorted. The reason of both potential drawbacks is the possible misinterpretation of the simulated runs and properties. One assumes usually that the standard nano-scales of volume and the typical pico-scales of time concern to the average properties of a macroscopic system. This assumption needs, however, the verification in the above hardly testable by the direct experiment regions of a phase transition. The application of the classical *binodal/spinodal* concepts based on the gibbsian strictly homogeneous phases becomes asymptotically questionable in the scales of mesoscopicity. More accurately, the traditional mean-field VLE-diagram of equilibrium between the model coexistent infinite-volume/ infinite-lifetime phases of the different but homogeneous densities and entropies is the highly model concept. The physics of aerosol systems seems to be the appropriate field for the thorough verification of the proposed fluctuation formalism.

### REFERENCES:

1. *Griffiths R.B. and Wheeler J.C.* Critical points in multicomponent systems // *Physical Review.* – 1970. – A2. – P. 1047-1063.
2. *Stanley H.E.* Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena. – Clarendon Press, Oxford, 1971.
3. *W.F. van Gunsteren and H.C.Berendsen* Computer simulation of molecular dynamics: methodology, applications and perspectives in chemistry // *Angewandte Chemie International Edition.* – 1990. Vol. 29. – P. 992-1023.
4. *Rowlinson J.S.* Van der Waals revisited // *Chemistry in Britain.* – 1980. – Vol. 16. – P. 32-35.
5. *Woodcock L.V.* Gibbs density surface of water and steam: 2<sup>nd</sup> debate on the absence of van der Waals “Critical point” // *Natural Science* 6. – 2014 – P. 411-432; <http://dx.doi.org/10.4236/ns.2014.66041>
6. *Ma T. and Wang S.* Third-order gas-liquid phase transition and the nature of Andrews critical point. – 2011. – AIP Advances 1. 042101; doi:10.1063/1.3650703.
7. *Rogankov V. B. and Fedyanin V. K.* Scaling equation of the thermodynamical surface of a fluid. I Close vicinity of the equilibrium state // *Physics Letters.* – 1991. – A160, №3.
8. *Rogankov V. B. and Fedyanin V. K.* Fluctuational theory of media with essential spatial-temporal inhomogeneity // *Theoretical and Mathematical Physics.* – 1993. – Vol. 97, №1. – P. 1-21.
9. *Rogankov V. B. and Boshkov L. Z.* Gibbs solution of the van der Waals-Maxwell problem and universality of the liquid-gas coexistence curve // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2002. – Vol. 4. – P. 873-878.
10. *Rogankov V. B., Levchenko V. I. and Kornienko Y. K.* Fluctuational equation of state and hypothetical phase diagram of superheated water and two imidazolium-based ionic liquids // *Journal of Molecular Liquids.* – 2009.
11. *Rogankov V. B. and Levchenko V. I.* Global asymmetry of fluids and local singularity in the diameter of the coexistence curve // *Physical Review.E* 87. – 2013. – P. 052141.
12. *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.
13. *Panagiotopoulos A.* Molecular simulations of phase equilibria in *Supercritical Fluids.* / Eds. *E.Kiran, J.M.H.Levelt Sengers.* – Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1994. – P. 411-437.
14. *Rogankov V. B. and Levchenko V. I.* Towards the equation of state for neutral (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), polar (H<sub>2</sub>O), and ionic ([bmim][Bf<sub>4</sub>], [bmim][Pf<sub>6</sub>], [pmmim][Tf<sub>2</sub>N]) liquids // *Journal of Thermodynamics.* – 2014. Article ID 496835, 15 p.
15. *Rogankov O. V. and Rogankov V. B.* Can the Boyle and critical parameters be unambiguously correlated for polar and associating fluids, liquid metals, ionic liquids? // *Fluid Phase Equilibria.* – 2017. – Vol. 434. – P. 200-210.
16. *Maslov V. P.* Thermodynamic equations of state with three defining constants // *Mathematical Notes.* – 2010. – Vol. 87. – P. 728-737.

17. *Maslov V.P.* New critical points for the liquid phase and the construction of thermodynamics depending on the interaction potential // *Mathematical Notes.* – 2010. – Vol. 88. – P. 723-731.
18. *Gilgen R., Kleinrahm R. and Wagner W.* Measurement and correlation of the (pressure, density, temperature) relation of argon: I The homogeneous gas and liquid regions in the thermodynamic range from 90 K to 340 K at pressures up to 12 MPa // *The Journal of Chemical Thermodynamics.* – 1994. – Vol. 26. – P. 383-398; II Saturated liquid and saturated-vapor densities and vapor pressures along the entire coexistence curve, *ibid.* – 1994. – Vol. 26. – P. 399-413.
19. *Stewart R. B. and Jacobsen R.T.* Thermodynamic properties of saturated argon // *Journal of Physical and Chemical Reference Data.* – 1989. – Vol. 18. – P. 679-683.
20. *Lotfi A., Vrabec J. and Fischer J.* Vapour liquid equilibria of the Lennard-Jones fluid from NPT plus test particle method // *Molecular Physics.* – 1992. – Vol. 76. – P. 1319-1333.
21. *Johnson J.K., Zollweg J.A. and Gubbins K.E.* The Lennard-Jones equation of state revisited // *Molecular Physics.* – 1993. – Vol. 78 (3). – P. 591-618.
22. *Semenchenko V. K* Selected Chapters of Theoretical Physics. – M., Education, 1966 (in Russia).
23. *Filippov L.P.* Methods of Calculation and Prediction for Thermophysical Properties. – Moscow Univ. Publ., M., 1988.
24. *Ben-Amotz D. and Herschbach D.R.* Correlation of Zeno ( $Z=1$ ) line for supercritical fluids with vapor-liquid rectilinear diameters // *Israel Journal of Chemistry* (online). – 1996. – Vol. 30 (1-2).
25. *Apfelbaum E. M., Vorob'ev V. S. and Martynov G. A.* Universal triangle of states for liquid and vapor // *Russian Journal of Structural Chemistry.* – 2006. – Vol. 47. – P. 113-121.
26. *Kulinskii V. L.* The critical compressibility factor value. Associative fluids and liquid alkali metals // *Journal of Chemical Physics*– 2014. – Vol. 141. – P. 054503.
27. *Apfelbaum E. M. and Vorob'ev V. S.* The wide-range method to construct the entire coexistence liquid-gas curve and to determine the critical parameters of metals // *Journal of Chemical Physics.* – 2015. – B119. – P. 11825-11832.
28. *Apfelbaum E. M. and Vorob'ev V. S.* The Zeno-line for Al, Cu and U // *Journal of Chemical Physics.* – 2016. – B120. – P. 4828-4833.
29. *Umirzakov I. H.* The method to define critical volume of one-component substance using Boyle temperature and critical pressure // *Butlerov Communications.* – 2015. – Vol. 44. – P. 118-121.
30. *Hill T. L.* Thermodynamics of small systems. – Courier Corporation, 1994. – 210p.
31. *Widom B.* Some topics in theory of fluids // *Journal of Chemical Physics.* – 1963. – Vol. 39. – P. 2808-2813.
32. *Wang J. and Anisimov M. A.* Nature of vapor-liquid asymmetry in fluid criticality // *Physical Review.* – 2007. – E75. – P. 051107.



33. Rogankov V. B. and Fedyanin V. K. Fluctuational theory of equilibrium inhomogeneous states using path integrals. Преп. ОИЯИ, Дубна, Е17-92-483, 1992.
34. Wyczalkowska A. K., Sengers J.V., Anisimov M. A. Critical fluctuations and the equation of state of van der Waals // Physica A334. – 2004. – P. 482.
35. Balescu R. Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics // Eds. J. Willey & Sons. – New York-London-Sydney-Toronto, 1975.
36. Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird B.B. Molecular Theory of Gases and Liquids. – J. Wiley and Sons, N.Y., 1954.
37. Rowlinson J. S. Liquids and Liquid Mixtures. – London, Batherworths Sci. Publ., 1959. – 360p.

**Роганков В. Б., Роганков О. В., Швец М. В.**

**Источник мезоскопических, критических и Бойлевых сингулярностей симулированных флуктуационным потенциалом.**

#### АННОТАЦИЯ

*Предложенная недавно методология конгруэнтной пар-жидкостной диаграммы, использована для предсказания всего интервала равновесия жидкость-пар в тестовом флюиде-аргоне. Методология основана на сформулированном ранее принципе глобальной флюидной асимметрии, в котором отвергнута распространенная идея единого уравнения состояния, общего для обеих, как подкритической, так и надкритической областей существования. В противоположность обычной пар-жидкостной диаграмме, локализованной между критической точкой и тройной точкой, конгруэнтная диаграмма описывает значительно более широкий интервал флюидных состояний, простирающийся между двумя обобщенными точками Бойля (при исчезающе-малой плотности при исчезающе-малой температуре), предсказанный с помощью модели флуктуационной термодинамики. Установлено новое расположение, форма и обратный знак кривизны для характеристик классической спинодали. Новая граница метастабильной жидкости не проходит через критическую точку и может быть определена во всем интервале флюида, включая его сверхкритическую часть.*

*Классический, но не соответствующий теории среднего поля источник сингулярностей на основе глобальной асимметрии может быть установлен без привлечения феноменологии скейлинга. Тем не менее, полученные данные (уплощение в околоскритической области зависимости температуры от ортобарических плотностей) соответствуют результатам теории критической области. Основные идеи гиббсовской теории равновесий между двумя идеализированно-однородными сосуществующими фазами достигает в этой области предела своей применимости.*

**Ключевые слова:** конгруэнтная пар-жидкостная диаграмма, граница метастабильной жидкости, глобальная флюидная асимметрия.

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

**Джерело мезоскопічних, критичних і Бойлевих сингулярностей симульованих флуктуаційним потенціалом.**

**АНОТАЦІЯ**

*Запропонована недавно методологія конгруентної пар-рідинної діаграми, яка використана для передбачення всього інтервалу рівноваги рідина-пар в тестовому флюїді-аргоні. Методологія заснована на сформульованому раніше принципі глобальної флюїдної асиметрії, у якій відкинута поширена ідея єдиного рівняння стану, загального, як для підкритичній, так і надкритичної області існування. На протилежність звичайній пар-рідинній діаграмі, яка локалізована між критичною точкою і потрійною точкою, конгруентна діаграма описує значно ширший інтервал флюїдних станів, що тягнеться між двома узагальненими точками Бойля (при зникаюче-малій густини і при зникаюче-малій температурі), передбаченої за допомогою моделі флуктуаційної термодинаміки. Встановлено нове розташування, форма і зворотний знак кривизни для характеристик класичної спінодалі. Нова межа метастабільної рідини не проходить через критичну точку і може бути визначена в усьому інтервалі флюїду, включаючи його надкритичну частину.*

*Класичне, але не відповідне теорії середнього поля джерело сингулярностей на основі глобальної асиметрії може бути встановлено без залучення феноменології скейлінга. Проте, отримані дані (сплощення у близько критичної області залежності температури від ортобаричної густини) відповідають результатам теорії критичної області. Основні ідеї гібссівської теорії рівноваг між двома ідеалізовано-однорідними існуючими фазами досягає в цієї області межі своєї застосовності.*

**Ключові слова:** конгруентна пар-рідинна діаграма, межа метастабільної рідини, глобальна флюїдна асиметрія.

УДК 532.13; 53.072.4

**Орлов Е.В.**

*Одесский национальный экономический университет,*

*E-mail: orlov\_ev@onu.edu.ua*

## **Сдвиговая вязкость суспензий твердых сферических частиц**

*Проведен анализ зависимости сдвиговой вязкости суспензии сферических частиц от их объемной доли. Рассмотрены случаи бесконечно разбавленных, полуразбавленных и концентрированных суспензий. Предложена оценка значений концентрации частиц суспензии, при которой можно не учитывать вклад от гидродинамических взаимодействий. Получена связь между объемной долей частиц суспензии и внутренним параметром ячеечных моделей, который характеризует степень межчастичного гидродинамического взаимодействия.*

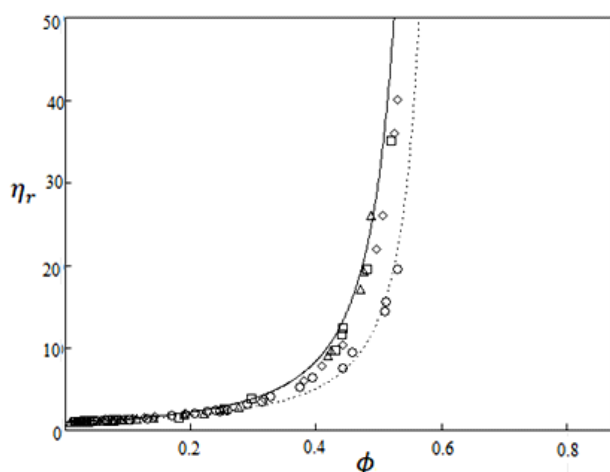
**Ключевые слова:** сдвиговая вязкость, суспензия, объемная доля частиц.

**Введение.** Задача построения зависимости сдвиговой вязкости суспензии твердых сферических частиц от их объемной доли представляет интерес на протяжении последних ста лет [1]. Важность наличия адекватной экспериментальным данным модели вязкости суспензии твердых сфер заключается в том, что в дальнейшем ее можно будет использовать для описания поведения систем более интересных с прикладной точки зрения. Примером могут служить различные коллоидные системы, электролиты, взвеси заряженных и пористых частиц, полимерные растворы, эмульсии и суспензии частиц несферической формы, а также многие другие системы частиц, имеющих внутреннюю структуру [2].

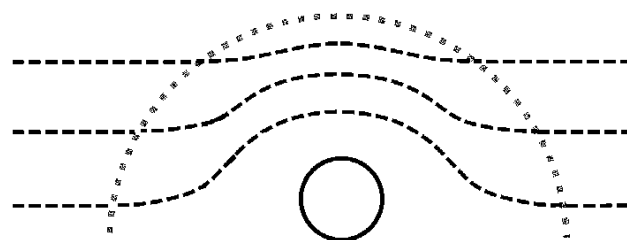
Существует множество экспериментальных работ по измерению зависимости сдвиговой вязкости суспензии от объемной доли дисперсной фазы  $\phi$  (отношение объема, занимаемого всей суспензией к суммарному объему частиц) [3]. Однако точная теоретическая модель, описывающая зависимость вязкости на всем промежутке изменения объемной доли  $0 < \phi \lesssim 0.64$  пока не получена.

Имеется несколько эмпирических формул, которые согласуются с различными экспериментальными данными при разных значениях объемной доли. В данной работе обсуждается выбор эмпирической формулы, которая лучшим образом соответствует экспериментальным данным. Рассмотрены существующие теоретические модели вязкости суспензии, предложен новый выбор связи объемной доли с внутренними параметрами модели, а также области применимости различных теоретических моделей вязкости.

**1. Зависимость вязкости суспензии от объемной доли.** Зависимость сдвиговой вязкости суспензии  $\eta$  от объемной доли  $\phi$  была предметом многочисленных экспериментальных исследований и компьютерных симуляций [4]. В результате выяснено следующее: 1) сдвиговая вязкость суспензии твердых сферических частиц зависит от их объемной доли но, в определенных пределах, не зависит от их размера; 2) если рассматривать зависимость вязкости от вели-



**Рис. 1.** Зависимость сдвиговой вязкости суспензии от объемной доли. Фигурами представлены измерения для частиц имеющих сферическую форму разных радиусов в пределах от 28 до 110 нм [8]. Сплошная линия соответствует формуле (1), пунктирная формуле (2)



**Рис. 2.** Область радиуса  $r_*$  в которой сосредоточено возмущение вызванное присутствием частицы.

чины  $\phi/\phi_m$  (где  $\phi_m$  – объемная доля, соответствующая максимальной упаковке частиц), то форма кривой будет одинаковой для различных экспериментальных данных; 3) сдвиговая вязкость зависит от степени полидисперсности частиц; 4) если частицы имеют несферическую форму или обладают внутренней структурой, то это в значительной мере сказывается на значении вязкости суспензии. В данной работе рассматриваются неколлоидные суспензии, в которых между частицами существуют только силы гидродинамического взаимодействия.

Для описания зависимости  $\eta(\phi)$  было предложено несколько эмпирических выражений. Среди них можно выделить две формулы, результаты которых согласуются с экспериментальными данными практически на все области изменения объемной доли  $0 < \phi \leq \phi_m$ . Выражение, предложенное Мароном и Пирсом [5] имеет вид:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^2}. \quad (1)$$

Другая эмпирическая формула предложена Кригером и Догерти [6]

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{[\eta]\phi_m}}, \quad (2)$$

где  $[\eta]$  – характеристическая вязкость равная 2.5. Существует также несколько других эмпирических формул [7], однако они либо сводятся к данным двум, либо хуже описывают экспериментальные данные.

На рис. 1 показана характерная зависимость сдвиговой вязкости от объемной доли, полученная во многих экспериментальных работах и компьютерных симуляциях [8, 9].

В разных работах рассматривались различные значения объемной доли максимальной упаковки сферических частиц. Известно, что случайной упаковке сфер соответствует значение  $\phi_{rp} = 0.49$ , стеклованию  $\phi_g = 0.58$ , плотной случайной упаковке  $\phi_{rcp} = 0.64$ , плотной упаковке равных сфер  $\phi_{cp} = 0.74$ . Таким образом,  $\phi_m$  является подгоночными параметром в данных формулах. Было установлено [10] что, если представить значения измерения вязкости в различных суспензиях от параметра  $\phi/\phi_m$ , то они располагаются практически на одной линии, которая соответствует формуле (1).

Характер зависимости сдвиговой вязкости суспензии твердых сферических частиц в наиболее широком интервале изменения объемной доли описывается выражением (1), однако недостатком этой формулы является ее несогласованность с формулой Эйнштейна

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2.5\phi \quad (3)$$

при малых значениях  $\phi$ . Выражение (2) менее точно описывает экспериментальные данные, однако согласуется с формулой Эйнштейна в пределе бесконечно разбавленных суспензий. Обе эти формулы имеют одинаковую структуру, однако в (2)  $[\eta]$  является подгоночным параметром, произведение которого на  $\phi_m$  может быть равно 2, что соответствует формуле (1). Если положить, что  $\phi_m = 0.64$ , то  $[\eta] = 3.1$  что отличается от классического 2.5. Для  $\phi_m = 0.74$  значение  $[\eta] = 2.7$ , что очень близко к эйнштейновской константе. Таким образом, в дальнейшем будем пользоваться выражением (1) в качестве эмпирической формулы наилучшим образом описывающей экспериментальные данные.

Рассмотрим далее имеющиеся теоретические модели вязкости на различных интервалах изменения объемной доли твердой фазы.

**2. Бесконечно разбавленные суспензии.** В случае бесконечно разбавленных суспензий предполагается, что взвешенные частицы не взаимодействуют между собой. Впервые этот случай был рассмотрен Эйнштейном [11], который получил выражение (3) для вязкости суспензии твердых сферических частиц. Им были использованы уравнения Стокса для движения сферы и при помощи соображений о диссипации энергии получено выражение, которое в дальнейшем было принято классическим предельным случаем, когда значения объемной доли стремятся к нулю. В дальнейшем, несмотря на критику [12], это выражение считалось точным в подавляющем количестве работ по моделированию сдвиговой вязкости суспензий сферических частиц, а иногда и намного более сложных систем.

В зависимости от оборудования и техники проведения эксперимента точность измерений сдвиговой вязкости суспензии достигает 2-3% [3]. Определим, на каком расстоянии  $r_*$  от центра частицы квадрат возмущения поля ско-

рости будет отличаться от исходного на 3% (рис. 1). Решение задачи Стокса в сферической системе координат для движущейся сферы имеет вид

$$v_r = \frac{1}{2}u \cos \theta \left( \frac{3a}{r} - \frac{a^3}{r^3} \right),$$

$$v_\theta = -\frac{1}{4}u \sin \theta \left( \frac{3a}{r} + \frac{a^3}{r^3} \right),$$

где  $a$  – радиус частицы,  $u$  – скорость движения частицы. Пренебрегая членами высших порядков, получим

$$\frac{|v|^2}{u^2} \approx \frac{9}{16} \left( \frac{a}{r} \right)^2 (3 \cos^2 \theta - 1).$$

В направлении движения частицы ( $\theta \approx 0$ ) должно выполняться следующее равенство  $\frac{9}{8} \left( \frac{a}{r_*} \right)^2 = 0.03$ , откуда  $r_* \cong 6.1a$ . Таким образом, при построении вяз-

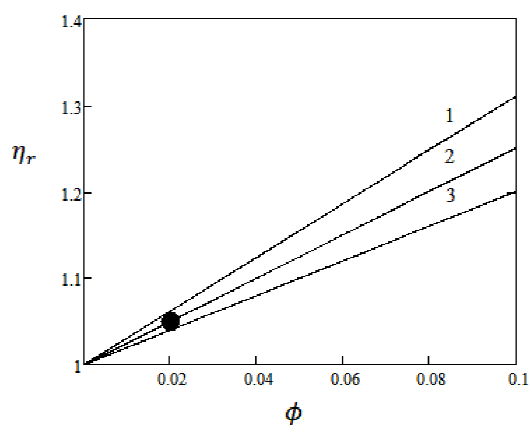
кости суспензии эффектами гидродинамического взаимодействия можно пренебречь в том случае, когда среднее межчастичное расстояние в шесть раз превышает радиус частицы. Такому среднему межчастичному расстоянию соответствуют значения объемной доли  $\phi \approx 0.01$ . Обычно полагают, что формула Эйнштейна применима для значений  $\phi \approx 0.1$ . Однако вышеприведенная оценка показывает, что при подобных значениях объемной доли уже необходимо учитывать гидродинамическое взаимодействие частиц, т.е. строго говоря, использования формулы (3) не обосновано.

С другой стороны при  $\phi \approx 0.01$  погрешность измерения вязкости не позволяет получить точного значения характеристической вязкости  $[\eta]$ , которая является тангенсом угла наклона линейной зависимости в нуле. На рис. 3 приведены три прямые, угловые коэффициенты которых соответственно равны 2, 2.5 и 3.1. Видно, что сделать заключение о равенстве характеристической вязкости эйнштейновскому значению 2.5 было бы не верно. Более того, сама модель суспензии твердых сферических частиц не претендует на столь точное описание суспензии реальных частиц.

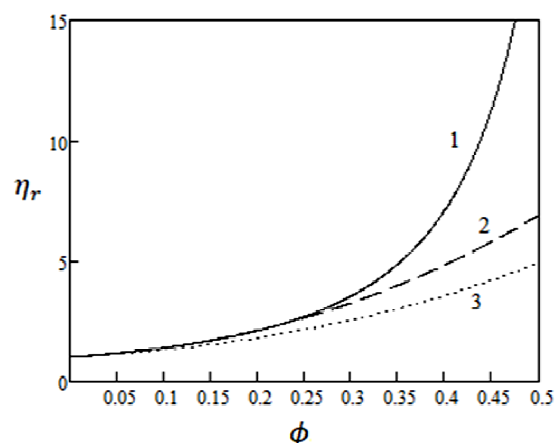
**3. Полуразбавленные суспензии.** Для полуразбавленных суспензий значения объемной доли находятся в интервале  $\phi \lesssim 0.25$  [13]. В этой области значений  $\phi$  необходимо учитывать гидродинамические взаимодействия. Взаимодействия между двумя частицами были рассмотрены Бетчелором [14], между тремя Чихоцким [15]. Подобные вычисления приводят к выражению вида

$$\eta_r = 1 + B_1\phi + B_2\phi^2 + B_3\phi^3 + \dots \quad (4)$$

где обычно полагают  $B_1 = 2.5$ . Для коэффициента  $B_2$  в различных работах были получены значения в пределах  $5.2 \leq B_2 \leq 14.1$ . Значение  $B_3 = 9.1$  [15]. Из рис. 4 видно, что наиболее точно полученное значение  $B_2 = 6.2$  дает возможность получить согласие с экспериментом до значений  $\phi \lesssim 0.15$ . Однако, если использовать полученное в работе [12] значение  $B_2 = 14.1$ , то удастся добиться



**Рис. 3.** При столь малых значениях  $\phi \approx 0.01$ , получить точное значение угла наклона прямой не представляется возможным: 1 –  $[\eta] = 3.1$ ; 2 –  $[\eta] = 2.5$ ; 3 –  $[\eta] = 2$ .



**Рис 4.** Зависимость вязкости от объемной доли: 1 – экспериментальная зависимость (1); 2 – выражение (4) с  $B_2 = 14.1$ ; 3 – выражение (4) с  $B_2 = 5.2$ .

соответствия до значений  $\phi \lesssim 0.25$ . Таким образом, существующая теория двух и трех частичных гидродинамических взаимодействий позволяет адекватно описать экспериментальную зависимость вязкости суспензии от объемной доли частиц.

**4. Концентрированные суспензии.** Полиномиальные формулы вида (4) не могут адекватно описать реальную зависимость вязкости от объемной доли, так как они предсказывают конечные значения вязкости при  $\phi \rightarrow \phi_m$ . Наибольшее возможное значение объемной доли соответствует плотной упаковке равных сфер, при котором  $\phi = 0.74$  (значение вязкости равно бесконечности). Однако максимальное значение объемной доли частиц суспензии намного меньше. Если суспензия моделируется как жидкая среда с растворенными в ней жесткими частицами, то  $\phi_m$  должно соответствовать случайной упаковке твердых сфер  $\phi_m = 0.49$ . При больших значениях объемной доли суспензия больше похожа на простую жидкость со смазкой между частицами и гидродинамические представления в данном случае не применимы.

Для моделирования вязкости в области изменения  $0.25 \lesssim \phi \lesssim 0.49$  используют ячеечные модели. Наиболее известны две из них, это модели Симхи [16] и Хаппеля [17]. Полагается, что вся суспензия разбита на ячейки, в центре каждой из которых находится сферическая частица. Гидродинамическая задача ставится для одной ячейки, при этом влияние остальных ячеек обусловлено выбором граничных условий на внешней поверхности ячейки. В модели Симхи возмущение поля скоростей на границе ячейки равно нулю. В модели Хаппеля возмущение тензора напряжений на границе ячейки равно нулю.

Во всех ячеечных моделях возникает важный параметр  $\psi = \left(\frac{a}{R}\right)^3$ , где  $R$  – радиус ячейки, который связан с экспериментально измеряемой объемной до-

лей,  $a$  – радиус частицы. Существует несколько вариантов выбора зависимости  $\psi = \psi(\phi)$ . В большинстве работа полагается

$$\psi = \phi. \quad (5)$$

Однако так как ячейки имеют сферическую форму то, в этом случае, не учитывается область, занимаемая жидкостью между ячейками. Получим более обоснованную с геометрической точки зрения зависимость радиуса ячейки от объемной доли.

Во-первых, так как жидкость является неупорядоченной системой, то максимальное значение объемной доли должно быть равно значению при случайной упаковке равных сфер. Во-вторых, при любой концентрации частиц суспензии в определенном ее объеме находится столько же ячеек, сколько и частиц, при этом сферические ячейки всегда занимают долю всего объема, соответствующую случайной упаковке, т.е.  $\phi_{rcp} = 0.49$ . Таким образом, получим следующее выражение

$$\frac{V_{sc}}{V} = \phi_{rcp}$$

где  $V$  – объем всей суспензии,  $V_{sc}$  – объем, занимаемый всеми ячейками. Учитывая, что

$$\phi = \frac{V_{sp}}{V}$$

где  $V_{sp}$  – объем, занимаемый всеми частицами, получим:

$$\phi = \frac{V_{sp}}{V_{sc}} \phi_{rcp} = \frac{nV_p}{nV_c} \phi_{rcp} = \frac{a^3}{R^3} \phi_{rcp} = \psi \phi_{rcp},$$

$n$  – концентрация частиц. Полученная новая зависимость

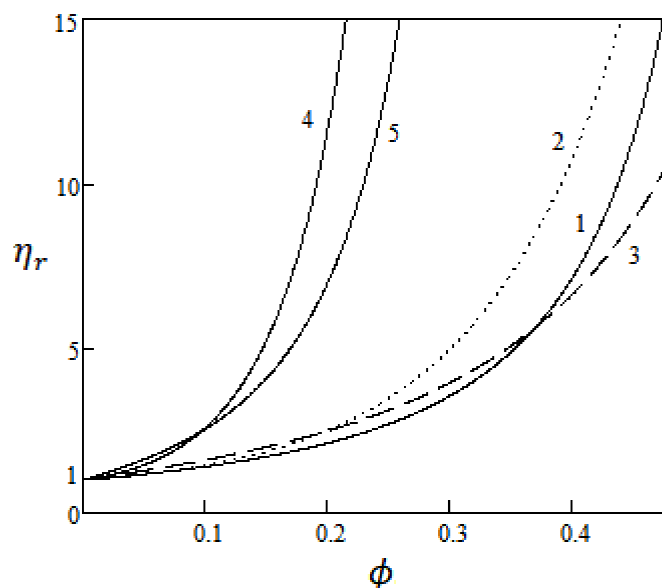
$$\psi = \frac{\phi}{\phi_{rcp}} \quad (6)$$

обладает тем свойством, что  $\phi_{rcp}$  появляется в ячейечной модели не как параметр, а как следствие геометрии рассматриваемой системы. В других моделях и эмпирических формулах вида (2) эта величина являлась подгоночным параметром.

На рис. 5 приведены результаты ячейечных моделей Симхи и Хаппеля в предположении различных выборов внутреннего параметра  $\psi$ . При выборе зависимости (5) результаты обеих моделей количественно не согласуются с экспериментальными данными. При этом наиболее часто используемая модель Симхи приводит к завышенным результатам и даже качественно не согласуется с экспериментальными данными. Если же выбрать более адекватную с геометрической точки зрения зависимость (6), то из рис. 5 видно, что данные модели не в состоянии описать поведение сдвиговой вязкости концентрированных суспензий даже на качественном уровне. На наш взгляд это является следствием того, что выбранный тип поступательного движения частицы в обеих моделях не может адекватно описать гидродинамические потоки, присутствующие в реальных суспензиях.

При  $0.49 \lesssim \phi < 0.64$ , когда превышен предел случайной упаковки твердых сфер, суспензию нельзя описывать при помощи гидродинамических моде-





**Рис. 5.** Зависимость вязкости от объемной доли: 1 соответствует формула (1); 2 – формула Симхи при зависимости (5); 3 – формула Хаппеля при зависимости (5); 4 – формула Симхи при зависимости (6); 5 – формула Хаппеля при зависимости (6).

лей, т.к. гидродинамические потоки жидкости между частицами и граничные условия не оказывают существенного влияния на вязкость суспензии. Это подтверждается тем, что форма экспериментально полученной зависимости вязкости от объемной доли в данном случае подобна зависимости для простых жидкостей. Межчастичная жидкость играет роль смазки, что отличает концентрированные суспензии от гранулированных сред. Следовательно, требуются новые теоретические модели для описания подобных систем.

Таким образом, существующие модели сдвиговой вязкости концентрированной суспензии не в состоянии адекватно описать экспериментальные данные на всей области изменения объемной доли. Если же выбрать параметр  $\psi$  ячейчатых моделей согласно ее геометрии, то экспериментально полученная зависимость  $\eta(\phi)$  не воспроизводится даже на качественном уровне.

**Выводы.** Существующие экспериментальные работы по моделированию поведения суспензии твердых сферических частиц показывают не полную согласованность полученных данных. Это объясняется тем, что исключить посторонние факторы, оказывающие влияние на вязкость суспензии достаточно сложно. Однако вид зависимости сдвиговой вязкости суспензии от объемной доли частиц наиболее приближен к выражению (1).

Показано, что область применимости модели Эйнштейна сдвиговой вязкости бесконечно разбавленной суспензии намного более узкая, чем считалось прежде. Таким образом, проверка адекватности формулы Эйнштейна приводит к значительным техническим сложностям.

Для описания поведения сдвиговой вязкости концентрированных коллоидных систем широко используют ячейчатые модели. При этом за основу выби-

рают одну из двух ячеечных моделей, описывающих суспензию твердых сферических частиц. Показано, что 1) сами эти модели не вполне адекватно описывают экспериментальные данные; 2) выбор внутреннего параметра в обоих моделях не согласуется с геометрией системы; 3) если выбрать внутренний параметр системы адекватно геометрии, то результаты не согласуются с экспериментальными данными даже на качественном уровне.

### Литература:

1. *Mewis J., Wagner N.J.* Colloidal suspension rheology. – Cambridge university press, 2012. – 393 p.
2. *Babick F.* Suspensions of colloidal particles and aggregates. – Springer, 2016. – 340 p.
3. *Хорольский О.В., Руденко О.П.* // Український фізичний журнал. – 2015. – Т. 60. № 9. – С. 882.
4. *Laganapan A.M.K. et al.* // Journal of Chemical Physics. – 2015. – Vol. 142. №14. – P. 144101.
5. *Maron S.H., Pierce P.E.* // Journal of Colloid Science. – 1956. – Vol. 11. №1. – P. 80.
6. *Krieger I.M.* // Advances in Colloid and Interface Science. – 1972. – Vol. 3. №2. – P. 111.
7. *Thomas D.G.* // Journal of Colloid Science. – 1965. – Vol. 20. №3. – P. 267.
8. *van der Werff J.C., de Kruif C.G.* // Journal of Rheology. – 1989. – Vol. 33. №3. – P. 421.
9. *Sivadasan V. et al.* // Physics of Fluids. – 2019. – Vol. 31. №10. – P. 103103.
10. *Allain C., Cloiter M., Lacoste B., Marone I.* // Journal of Chemical Physics. – 1994. – Vol.100. №6. – P. 4537.
11. *Einstein A.* // Annals of Physics. – 1906. – Vol. 19. – P. 289.
12. *Ханпель Дж., Бреннер Г.* Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. / Пер. с англ. Бермана В.С., Марокова В.Г. – М.: Мир, 1976. – 630 с.
13. *Mueller S., Llewellyn E.W., Mader H.M.* // Proceedings of the Royal Society A – 2010. – Vol. 466. №2116. – P. 1201.
14. *Batchelor G.K., Green J.T.* // Journal of Fluid Mechanics – 1972. – Vol. 56. № 3. – P. 401.
15. *Cichocki B., Ekiel-Jezewska M.L., Wajnryb E.* // Journal of Chemical Physics. – 2003. – Vol.119. №1. – P. 606.
16. *Simha R.* // Journal of Applied Physics. – 1952. – Vol. 23. №9. – P. 1020.
17. *Happel J.* // Journal of Applied Physics. – 1957. – Vol. 28. №11. – P. 1288.

**Orlov E.V.**

### Shear viscosity of hard sphere suspensions

#### SUMMARY

*The dependence of the shear viscosity of spherical particles suspension on the volume fraction is analyzed. Existing experimental works on modeling the behavior of a suspension of solid spherical particles show incomplete agreement between the data obtained. This is because it is quite difficult to exclude various factors that affect the viscosity of the suspension. It is rather difficult to obtain particles which shape is closest to spherical. Eliminating all types of interactions inherent in colloidal systems is also a difficult task. However, it can be*

*assumed that the form of the dependence of the shear viscosity of the suspension on the volume fraction of particles has a certain shape typical of a suspension of hard spheres.*

*The entire range of volume fraction changes from 0 to 0.64 is considered. An estimate of the region of variation in the volume fraction of the dispersed phase is proposed, at which hydrodynamic interactions can be ignored. It is shown that the range of applicability of the Einstein model of shear viscosity of an infinitely diluted suspension is much narrower than previously thought. Thus, checking the adequacy of the Einstein formula leads to significant technical difficulties.*

*Cell models are widely used to describe the shear viscosity behavior of concentrated colloidal systems. In this case, one of two cell models describing a suspension of solid spherical particles is selected as the basis. A relationship between the volume fraction of suspension particles and the internal parameter of cell models, which characterizes the degree of interparticle hydrodynamic interaction, is obtained. It was shown that 1) these models themselves do not adequately describe the experimental data; 2) the choice of the internal parameter in both models is not consistent with the geometry of the system; 3) if we choose the internal parameter of the system adequately to the geometry, then the results do not agree with the experimental data even at a qualitative level.*

**Key words:** *shear viscosity, suspension, volume fraction of particles.*

**Орлов Є.В.**

## **Зсувна в'язкість суспензії твердих сферичних частинок**

### **АНОТАЦІЯ**

*Проведений аналіз залежності зсувної в'язкості суспензії сферичних частинок від їх об'ємної долі. Існуючі експериментальні роботи по моделюванню поведінки суспензії твердих сферичних частинок показують не повну узгодженість отриманих даних між собою. Це пояснюється тим, що виключити різні чинники, що роблять вплив на в'язкість суспензії досить складно. Отримати частинки, форма яких найбільш наближена до сферичної досить важко. Виключити всі види взаємодій властиві колоїдним системам також є складним завданням. Проте можна вважати, що вигляд залежності зсувної в'язкості суспензії від об'ємної долі частинок має певну форму, характерну для суспензії твердих сферичних частинок між якими існують лише гідродинамічні взаємодії.*

*Розглянутий весь інтервал зміни об'ємної долі від 0 до 0.64. Запропонована оцінка області зміни об'ємної долі дисперсної фази, при якій можна не враховувати гідродинамічні взаємодії. Показано, що область застосування моделі Айнштайна зсувної в'язкості нескінченно розбавленої суспензії набагато вужча, ніж вважалось раніше. Таким чином, перевірка адекватності формули Айнштайна приводить до значних технічних складнощів.*

*Для опису поведінки зсувної в'язкості концентрованих колоїдних систем широко використовують коміркові моделі. При цьому за основу вибирають одну з двох коміркових моделей, що описують суспензію твердих сферичних частинок. В роботі отриманий зв'язок між об'ємною долею частинок суспензії і внутрішнім параметром коміркових моделей, який характеризує міру міжчасткової гідродинамічної взаємодії. Показано, що 1) самі ці моделі не цілком адекватно описують експериментальні дані; 2) вибір внутрішнього параметра в обох моделях не узгоджується з геометрією системи; 3) якщо вибрати внутрішній параметр системи адекватно геометрії, то результати не узгоджуються з експериментальними даними навіть на якісному рівні.*

**Ключові слова:** *зсувна в'язкість, суспензія, об'ємна частка частинок.*

## ТЕПЛОМАСООБМІН

УДК 697

*Дорошенко А.В.<sup>1</sup>, Демьяненко Ю.И.<sup>1</sup>, Коваленко С.А.<sup>1</sup>, Глауберман М.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Одесская национальная академия пищевых технологий

<sup>2</sup> Одесский национальный университет им. И.И.Мечникова

\*E-mail: [dor\\_av43@i.ua](mailto:dor_av43@i.ua)

### **Низкотемпературные испарительные воздухоохладители на основе теплообменных аппаратов с подвижным трехфазным насадочным слоем**

*Цель исследования состоит в разработке схемных решений для альтернативных систем кондиционирования воздуха, основанных на использовании низкотемпературных воздухоохладителей. Авторами разработаны принципиальные схемные решения таких воздухоохладителей со сниженным пределом испарительного охлаждения сред от температуры мокрого термометра поступающего на охлаждение воздушного потока до температуры точки росы. Воздухоохладители разработаны в раздельном и совмещенном вариантах компоновки. При этом использованы тепло - массообменные аппараты с подвижной псевдооживленной насадкой «газ-жидкость-твердое тело», как перспективное направление развития теплообменной аппаратуры (ТМА), обеспечивающее устойчивую эксплуатацию в экстремальных условиях, где существует опасность загрязнений и отложений на рабочих поверхностях ТМА, интенсификацию процессов тепло-массообмена, рост нагрузок и высокую равномерность распределения контактирующих потоков газа и жидкости в объеме насадочной части ТМА, особенно для реализации процессов в испарительных воздухоохладителях с размещением теплообменника непосредственно в объеме насадки. Экспериментальное исследование позволили установить предпочтительный для реализации процессов теплообмена в слое подвижной насадки диапазон значений эффективной плотности насадочных элементов, отличающийся устойчивостью и гомогенностью насадочного слоя, широким рабочим участком по скорости газового потока и приемлемыми значениями уноса жидкости при сравнительно небольшой динамической высоте слоя. Выполнен, на основании полученных экспериментальных данных, сравнительный анализ систем кондиционирования воздуха на основе низкотемпературного испарительного воздухоохладителя - чиллера. Разработанные решения позволяют расширить область практического использования методов испарительного охлаждения, например, обеспечить параметры комфортности воздуха в системе кондиционирования без привлечения традиционной парокомпрессионной техники, а также улучшить основные энергетические характеристики разрабатываемых систем.*

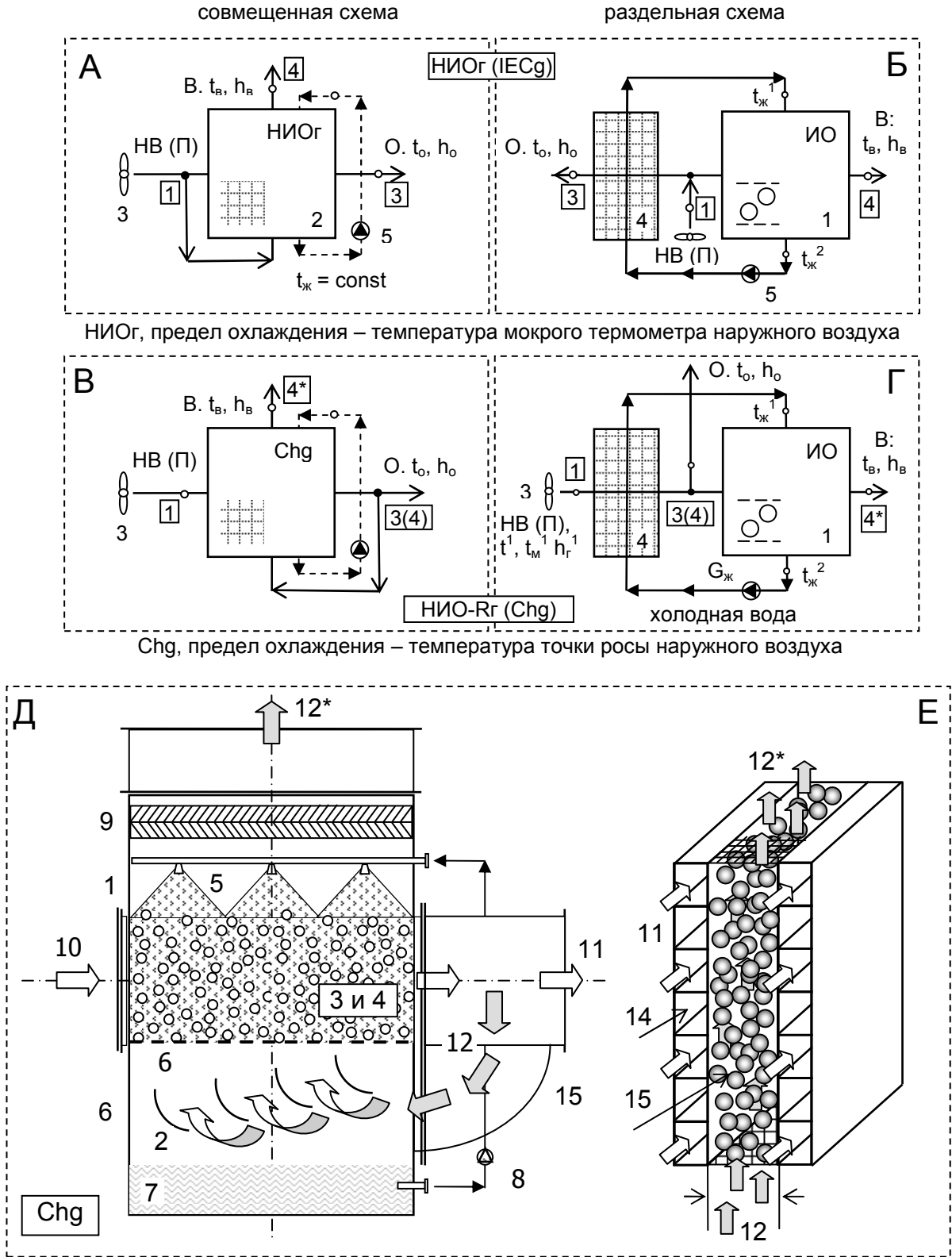
**Ключевые слова:** Низкотемпературные испарительные воздухоохладители, испарительное охлаждение, режимы псевдооживления, теплообмен, пределы охлаждения

**Введение.** Интерес к возможностям испарительного охлаждения сред в последние годы неуклонно возрастает, что обусловлено их малым энергопотреблением и экологической чистотой [1-26]. Широкое практическое применение находят испарительные охладители (ИО) непрямого типа НИО (indirect

evaporative cooling, IEC). Возможности таких охладителей по достигаемому температурному уровню охлаждения ограничены температурой наружного воздуха по мокрому термометру  $t_m$ , являющейся естественным пределом охлаждения; их эффективность существенно зависит от местных климатических условий [1-11]. Значительный интерес в последние годы вызывают ИО со сниженным пределом испарительного охлаждения сред [12-26]. Снижение температурного уровня охлаждения обеспечивает и общее уменьшение количества воды, используемой в ИО, что для современных энергетических систем означает реальное уменьшение количества воды, требуемое для компенсации потерь на испарение.

**1. Низкотемпературные испарительные воздухооладители непрямого типа со сниженным пределом охлаждения.** В испарительном воздухооладителе непрямого типа НИОг (рис. 1, А и Б), получившем наибольшее распространение в последние годы [1-11], полный воздушный поток, поступающий на охлаждение П (наружный воздух НВ) делится на две части. Вспомогательный поток воздуха (В) поступает в «мокрую» часть охладителя, где контактирует с водой, рециркулирующей через насадку аппарата, обеспечивая ее испарительное охлаждение, которая, в свою очередь, охлаждает бесконтактно, через разделяющую каналы стенку, основной воздушный поток (О). Этот поток воздуха охлаждается при неизменном влагосодержании, что обеспечивает преимущества при создании на основе НИОг систем кондиционирования воздуха (СКВ). Вспомогательный воздушный поток выносит все тепло из аппарата, его температура также понижается а влагосодержание возрастает. Температура воды в цикле сохраняет неизменное значение и оказывается несколько выше температуры мокрого термометра поступающего в НИОг воздуха. Эта температура зависит от соотношения основного и вспомогательного воздушных потоков в НИОг и является пределом охлаждения для обоих воздушных потоков. Предел охлаждения здесь определяется комплексом:  $t^0 = f(t_m^1, l = G_O / G_B, l' = G_B / G_{Ж})$ , и одновременно характеризует возможности обоих воздушных потоков («О» и «В»). На рис. 1 (А и Б) приведены как совмещенная, так и раздельная схемы НИОг. В первом случае водо-воздушный теплообменник размещен непосредственно в объеме насадки теплообменного аппарата ТМА. Это делает решение ИО компактным, но усложняет систему подачи и распределения воздушных потоков в насадочной части ТМА

Испарительные воздухооладители могут быть обычного и регенеративного типов [1-4, 12-26]. В последнем (рис. 1В и Г) разделение воздушных потоков осуществляется на выходе из водо-воздушного теплообменника. Нами эта схема маркирована как НИО-Рг (воздушный чиллер Chg). Поскольку вспомогательный воздушный поток «В» поступает в испарительную часть охладителя уже охлажденным при неизменном влагосодержании, его потенциал охлаждения существенно возрастает и предел испарительного охлаждения теоретически снижается до температуры точки росы наружного воздуха  $t_p^1$ . Отметим, что ес-

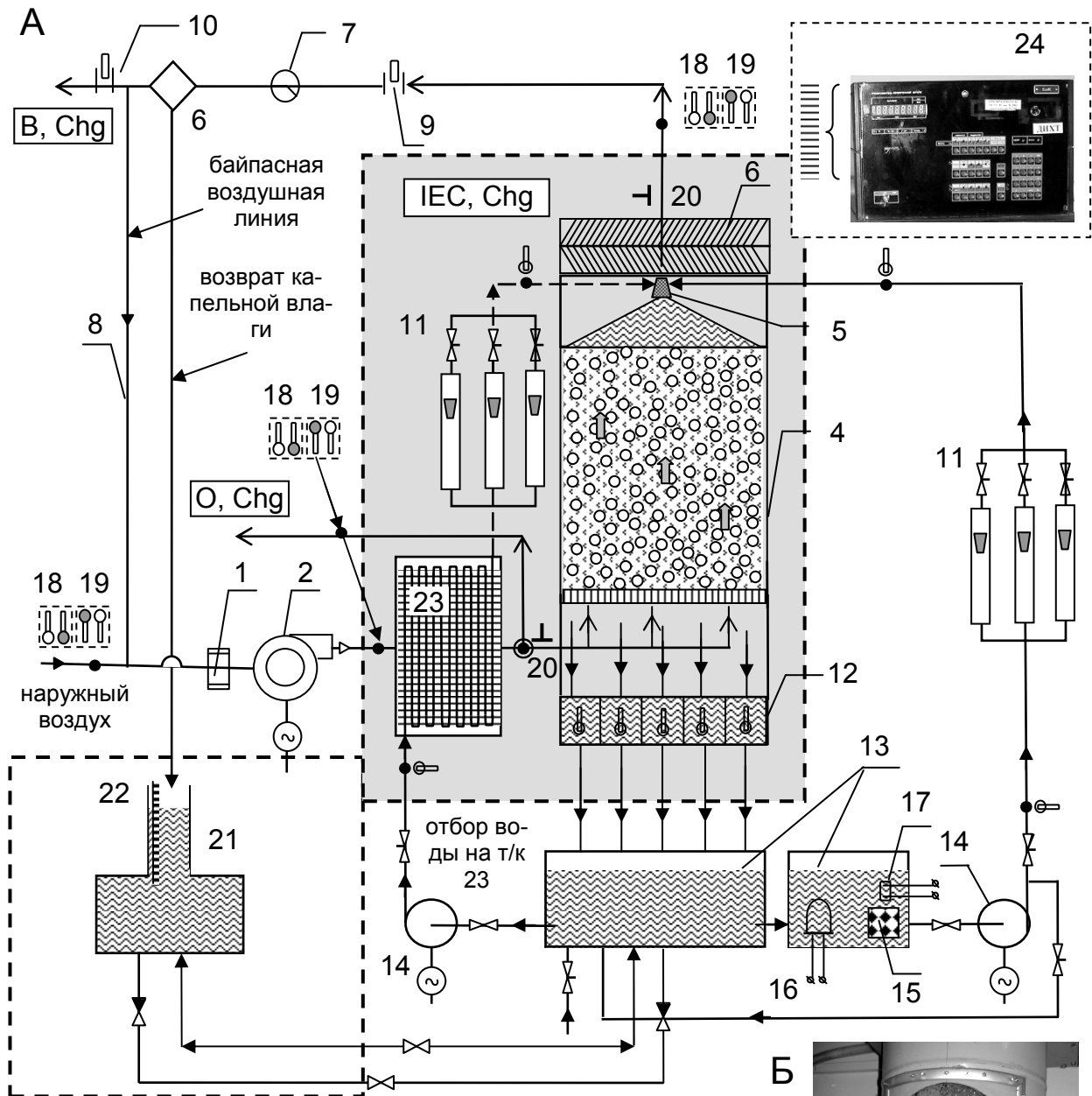


**Рис. 1.** Принципиальные схемы (в раздельном и совмещенном вариантах) воздухоохлаждателей непрямого типа НИО (А, Б) и воздухоохлаждателей-чиллеров (В, Г) и основные элементы тепломассообменных аппаратов (совмещенный вариант) с подвижной насадкой с размещением многоканального теплообменника в объеме ПН (Д, Е). Обозначения приведены в тексте статьи

ли в НИОг оптимальное соотношение воздушных потоков  $l = G_O / G_B$  составляет примерно 1,0 [1-4], то здесь уже сам принцип, при равном отношении  $G_O$  и  $G_B$  на выходе из аппарата, приводит к двукратному снижению соотношения расходов контактирующих потоков ( $l = G_{II} / G_B$ ) в соседних «мокрых» и «сухих» каналах насадочной части аппарата: -  $G_{II}$  (охлаждаемого в «сухой» части) и  $G_B$  (отводящего тепло в соседних «мокрых» каналах). Это повышает удельные энергозатраты на реализацию процесса, сравнительно с НИОг. Интерес к возможностям решения по схеме Chg в мировой периодике очень велик [3-4, 12-26], разработке и изучению возможностей охладителя Chg посвящен ряд патентов и исследований в США и ряде европейских стран.

Аппараты с подвижной псевдооживленной насадкой (ПН) «газ-жидкость-твердое тело» перспективное направление развития ТМА, обеспечивающее устойчивую эксплуатацию в экстремальных условиях, где существует опасность загрязнения и отложений на рабочих поверхностях ТМА, интенсификацию процессов тепло-массообмена, рост нагрузок и высокую поперечную равномерность [1-2]. Они наиболее приемлемы для реализации процессов в ИО с размещением теплообменника непосредственно в объеме насадки ТМА. На рис. 1 (Д и Е) приведено основное решение разработанных авторами ТМА (Chg) применительно к реализации процессов тепло-массообмена на основе ПН. Обозначения к рис. 1 (А-Г): 1 – ИО; 2 – НИОг; 3 – вентилятор; 4 – теплообменник; 5 – насос; к рис. 1 (Д-Е): 1 – рабочая камера; 2 – поворотная решетка; 3 – подвижная насадка ПН (для воздухоохладителя-чилера это, по рис. Е, – теплообменник основного и вспомогательного потоков воздуха, расположенный в слое ПН и образующий каналы для подвижной насадки ПН); 5 – распределитель жидкости; 6 – опорно-распределительная решетка (ОРР); 7 – емкость для жидкости; 8 – рециркуляционный водяной контур; 9 – сепаратор капельной влаги; 10, 11 и 12 – полный (входящий в Chg), основной и вспомогательный воздушные потоки; 13 – поворотный диффузор; 14 и 15 – каналы т/ка для полного и вспомогательного воздушных потоков, соответственно (14 – многоканальная вертикальная плита теплообменного элемента).

**2. Экспериментальное исследование процессов испарительного охлаждения сред в низкотемпературных испарительных охладителях. Экспериментальное оборудование.** Принципиальная схема стенда приведена на рис. 2. Стенд обеспечивает возможность изучения рабочих процессов: в испарительном воздухоохладителе НИОг и чиллере Chg. Воздух забирается из атмосферы вентилятором (2), проходит термовлажностную обработку (подогрев в калорифере 1 и доувлажнение через байпасную линию 8 от насыщенного воздушного потока «В», покидающего ИО) и подается в рабочую камеру 4, где установлен модуль ИО на основе ПН. Наличие электродвигателя с изменяемым числом оборотов позволяет плавно регулировать расход воздуха через аппарат. Температура воздуха регулируется с помощью канального электрокалорифера (1) и может составлять до 70°C. Колонна, в которой расположен модуль ИО, выполнена из толстостенного прозрачного материала, что обеспечивает визуализацию протекающих процессов и практически устраняет тепловые потери



**Рис. 2.** Принципиальная схема экспериментального стенда для исследования испарительных воздухоохлаждателей (раздельная схема Chg). Обозначения: 1 – электронагреватель; 2 – вентилятор; 4 – рабочая камера (ТМА с ПН); 5 – распределитель жидкости; 6 – каплеуловитель; 7 – расходомер; 8 – рециркуляционная линия; 9, 10 – регуляторы расхода воздушного потока; 11 – водяные ротаметры; 12 – секционный измеритель расхода жидкости; 13 – водяной бак; 14 – насос; 15 – фильтр; 16 – водонагреватель; 17 – регулятор температуры жидкости; 18, 19 – ртутный термометр и термометр сопротивления; 20 – отбор давления; 21 – емкость для измерения задержки жидкости; 22 – измерительная линейка; 23 – водо-воздушный теплообменник; 24 – измерительный комплекс

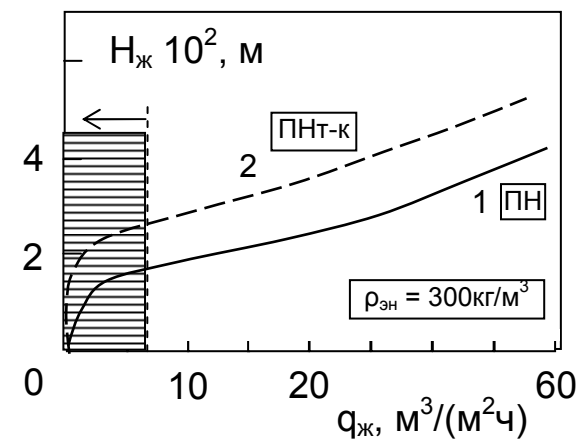
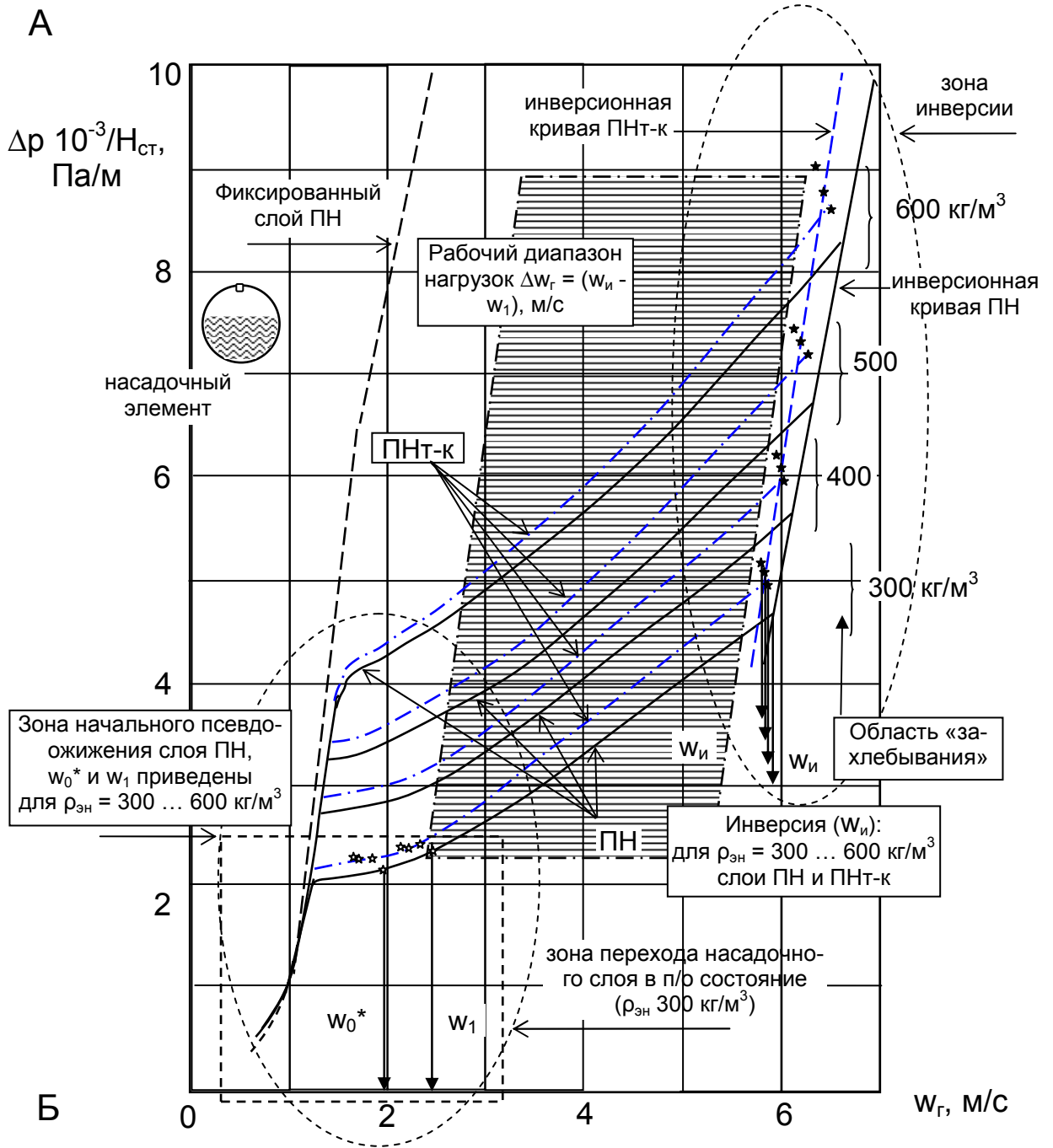




через стенки колонны. На воздушной линии установлен расходомер (7) и регуляторы расхода (9) на байпасной линии (10). Циркуляцию воды через насадочную часть модуля обеспечивает насос (14) с регулируемой производительностью. Расход воды определяется при помощи блока ротаметров типа РС (11). Водосборник 12 состоит из 25 карманов. Это обеспечивает дифференцированный замер расхода жидкости по всему поперечному сечению насадочного модуля, что особенно важно при размещении теплообменника в объеме ПН. Расход воздуха измеряется трубкой Пито (20) и микроманометром. В схеме предусмотрены измерения температуры и относительной влажности воздушных потоков перед и после рабочей камеры (18, 19), а также температуры рециркулирующей через насадку воды. Для измерения параметров воздуха используются термопары и лабораторные термометры с ценой деления  $0.1^{\circ}\text{C}$ . В качестве насадочных элементов ПН в опытах использовали полые целлулоидные шары (величина  $\rho_{\text{эн}}$  варьировалась последовательным частичным заполнением водой полых шаров в контрольных партиях). На основании ранее полученных результатов величина  $\rho_{\text{эн}}$  была принята в оптимальном диапазоне значений ( $\rho_{\text{эн}} = 300 - 600 \text{ кг/м}^3$ ), обеспечивающем выход на режим развитого п/о насадочного слоя. Диаметр элемента  $d_{\text{эн}} = 37.1 \text{ мм}$ ; высота статического слоя насадки,  $H_{\text{ст}}$ , мм  $\sim 50, 100, 160$  (основная часть опытов проведена при  $H_{\text{ст}} \sim 100 \text{ мм}$ ). Параллельно авторами был проведен контрольный эксперимент с цельными шарами из вспененного полипропилена, которыми компоновались промышленные ТМА, выпускавшиеся руководимой А.В. Дорошенко фирмой «Новые Технологии» (1980-2004гг, типоразмерные ряды градилен ГПН и воздухоохладителей ВПН для холодильной и криогенной техники и СКВ [1-2]).

**Программа исследования** предусматривала изучение гидроаэродинамики и тепломассообмена в режимах испарительного охлаждения воздуха в  $\text{Chg}$  как в раздельном, так и в совмещенном вариантах. Особое внимание было уделено теоретическому и экспериментальному изучению характеристик низкотемпературных испарительных охладителей, а также характерной для них проблемы «реконденсации», когда воздушный поток полностью насыщается еще до выхода из насадочной части ТМА. Для изучения чиллеров  $\text{Chg}$  в схему стенда был включен водо-воздушный теплообменник 23, в который поступает из ИО часть охлажденной воды для предварительного охлаждения воздушного потока. Погрешность измерения основных величин, обусловленная точностью измерений, вычислялась при обработке данных для каждого опыта и составляет: точность сведения теплового баланса – до 12%; экспериментальный материал характеризуется надежной воспроизводимостью.

**3. Анализ результатов.** Экспериментальные результаты приведены на рис. 3. Важным представляется вопрос о характере перехода насадочного слоя из стационарного в подвижное состояние. Критические скорости переходных процессов в системе ПН («газ-жидкость-твердое тело»):  $w_0^*$  – начало псевдооживления «орошаемого» слоя насадки;  $w_1$  – начало развитого псевдооживления и  $w_{\text{и}}$  – начало инверсии, определялись визуально, анализом кривой псевдооживления  $\Delta p = f(w_{\text{г}}$  и  $q_{\text{ж}}$ ). Процесс перехода в подвижность насадки с размещен-



**Рис 3.** А – Экспериментальные кривые псевдооживления (к определению предельно возможных нагрузок на ТМА с ПН) для: – свободного п/о слоя ПН (сплошные линии); – для слоя ПНТ-к с размещенными в нем теплообменными элементами (штрихпунктирные линии). Б – Задержка жидкости в псевдооживленном слое насадки (влияние нагрузок по жидкости на удерживающую способность слоя ПН): сплошные линии – ПН, пунктирные – ПНТ-к ( $H_{ст} = 0,1 м; w_{Г} = 3,5 м/с; \rho_{эн} = 300 кг/м^3$ )

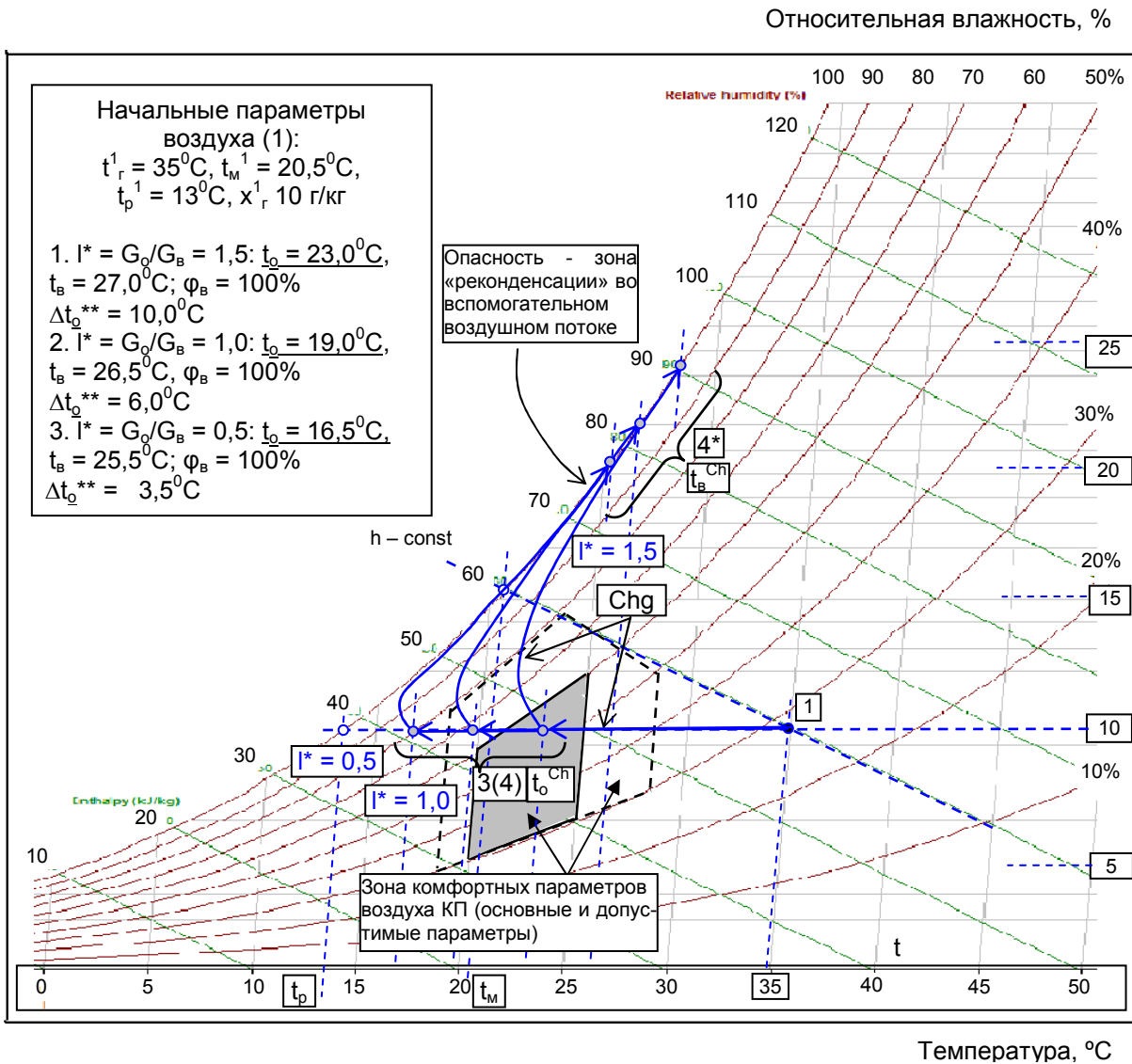
ным в ней теплообменником (ПНТ-к) оказался достаточно близок к поведению свободного слоя насадки ПН [2]. При  $w_2 = w_0^*$  образуются неустойчивые псевдостационарные состояния элементов насадки ЭН, характеризующиеся периодическим движением отдельных ЭН (перестройка слоя с изменением его порозности). Изменяется структура слоя и колеблется задержка жидкости в нем, т.е. значение  $w_0^*$  характеризуется некоторым диапазоном существования. Ширина этого диапазона зависит от степени первоначальной уплотненности слоя. Был зафиксирован гистерезис кривых псевдооживления при прямом и обратном ходе (наращивание и уменьшение нагрузки по газу), характерный как для «сухого», так и «орошаемого» слоя ПН [2].

Предпочтительным для реализации процессов тепломасообмена ТМО в слое ПН представляется диапазон значений эффективной плотности насадочных элементов  $\rho_{эН} = 200 - 600 \text{ кг/м}^3$ , отличающийся устойчивостью и гомогенностью слоя ПН, широким рабочим участком по  $w_r$ , приемлемыми значениями уноса жидкости и сравнительно небольшой динамической высотой слоя. В этом диапазоне  $\rho_{эН}$  началу псевдооживления предшествует частичное захлебывание стационарного слоя, а характер перехода системы в подвижность определяет все последующее поведение системы. Скорость начала «верхнего» захлебывания аппарата (инверсии)  $w_{и}$  (слоя ПН, прижатого воздушным потоком к верхней ограничительной решетке, например к каплеуловителю) достаточно велика ( $\approx 6 - 7 \text{ м/с}$ ); унос жидкости  $\Delta G_{жс}$  из рабочей зоны невелик практически до значений  $w_{и}$ . Предпочтительным для организации работы ТМА является режим развитого псевдооживления, в диапазоне скоростей движения воздушного потока  $w_2$  от 2.5 (3.0) до 5.0-6.5 м/с. (в зависимости от  $\rho_{эН}$ ). Здесь весь слой насадки подвижен и система «г-ж-т.т» однородна (гомогенна); поддерживается состояние начального захлебывания, которое, однако, с ростом  $w_r$  не трансформируется в развитое захлебывание, благодаря компенсирующему механизму расширения слоя. Такая своеобразная ситуация поддерживающегося в широком диапазоне  $w_r$  режима начального захлебывания обеспечивает возможность устойчивой эксплуатации аппаратов с ПН в режиме высоких нагрузок.

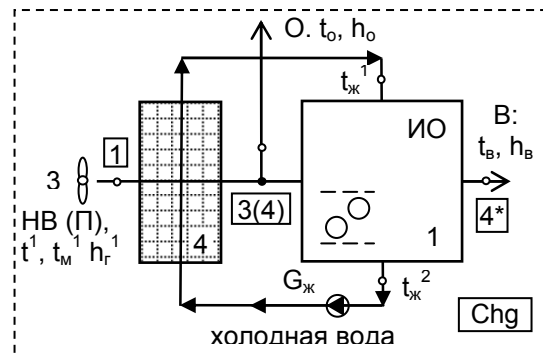
Величина задержки жидкости  $H_{ж}$  для слоя ПН имеет определяющее значение (рис. 3Б). Снижение расхода жидкости (величины плотности орошения  $q_{ж}$ ) ниже некоторого значения ( $q_{жс} < 8 \text{ м}^3/(\text{м}^2\text{ч})$ ) приводит к резкому падению величины задержки жидкости в слое, что для ПН равносильно падению величины поверхности тепломасообмена между контактирующими потоками газа и жидкости. Выполнено изучение характера режима «захлебывания» ПН на высоких нагрузках по газовому потоку и выстроена инверсионная кривая, что обеспечивает возможность конкретизации рабочего диапазона нагрузок (результат получен для достаточно высоких значений плотностей орошения  $q_{жс} = 15 \text{ м}^3/(\text{м}^2\text{ч})$ ). Рост величины  $\rho_{эН} = 300 \dots 600 \text{ кг/м}^3$  приводит к увеличению инверсионной скорости и к дальнейшему развитию «верхнего» захлебывания насадки аппарата.

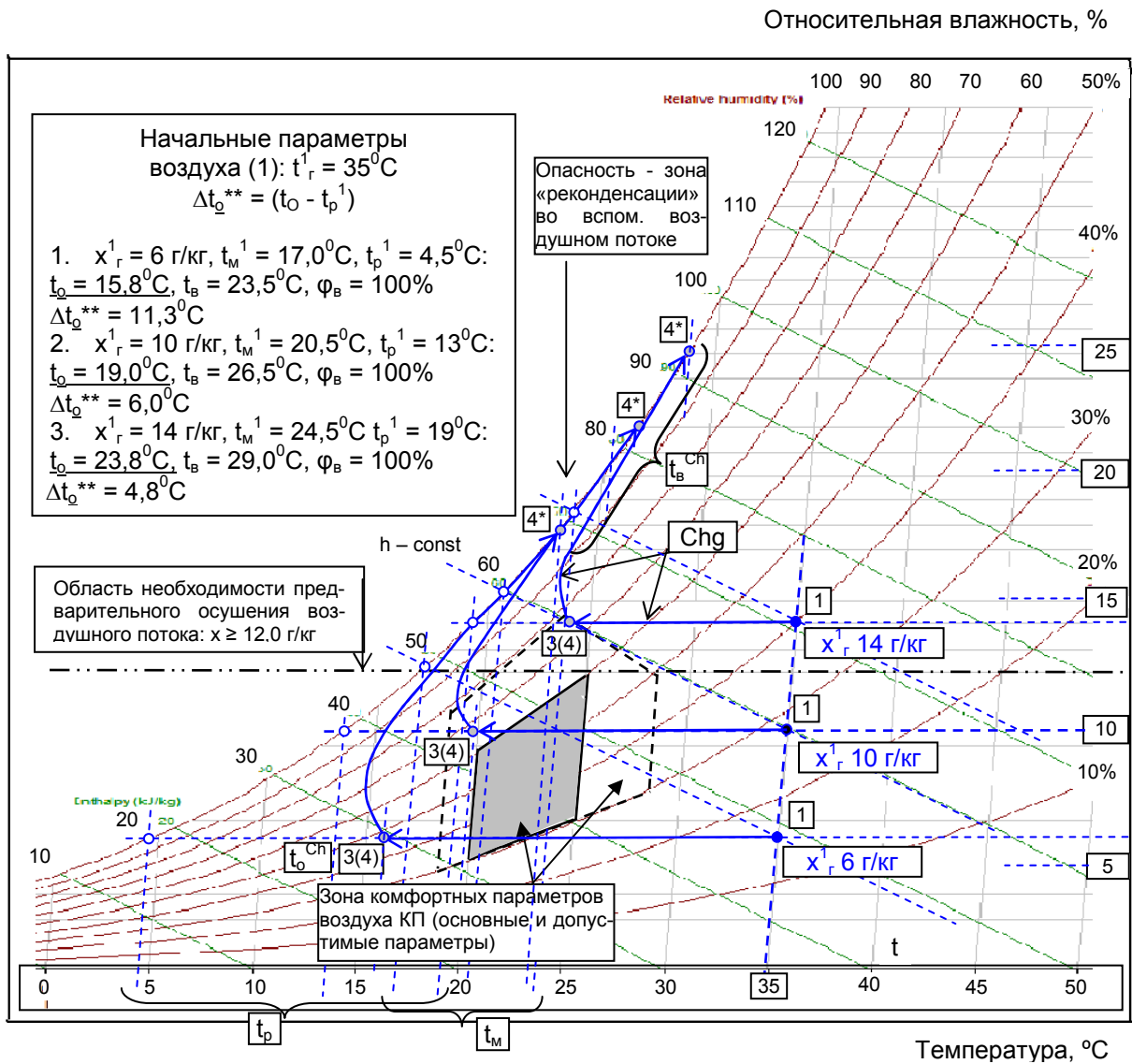
#### 4. Анализ принципиальных возможностей разработанных СКВ на основе воздухоохладителя-чиллера Chg. Сравнительный анализ обеспечения



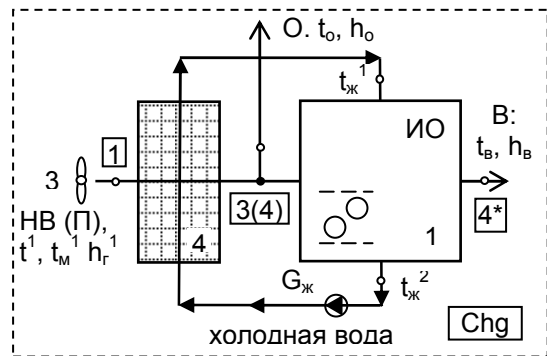


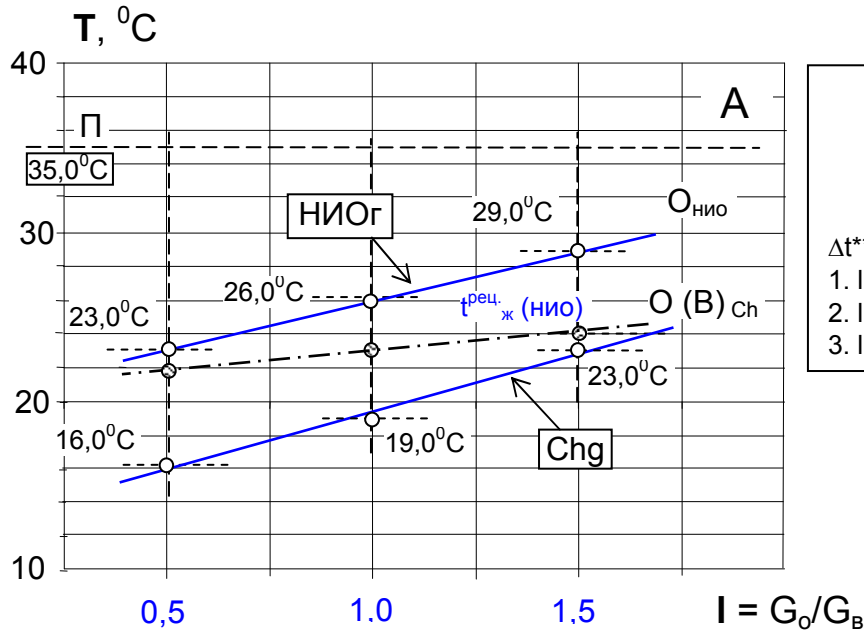
**Рис.5.** Анализ работы испарительно-воздухоохладителя - чиллера Chg для различных соотношений основного и вспомогательного воздушных потоков  $l^* = G_o/G_B$ :  
 1\* –  $G_o/G_B = 1,5$ ; 2 – 1,0; 3 – 0,5



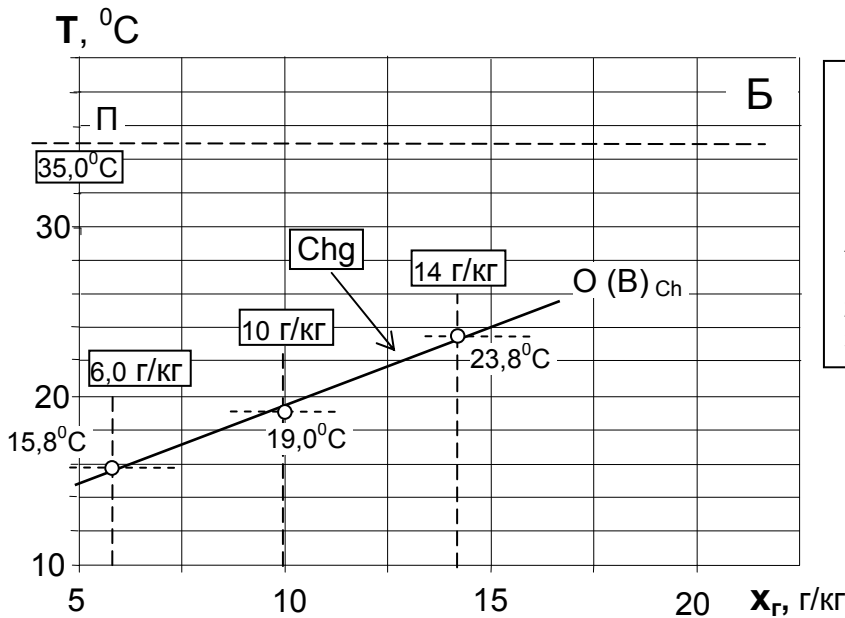


**Рис. 6.** Анализ работы испарительного воздухоохлаждителя Chg при различных влагосодержаниях наружного воздуха:  $x_r^1 = 6 \text{ г/кг}$  (1);  $x_r^1 = 10 \text{ г/кг}$  (2);  $x_r^1 = 14 \text{ г/кг}$  (3)

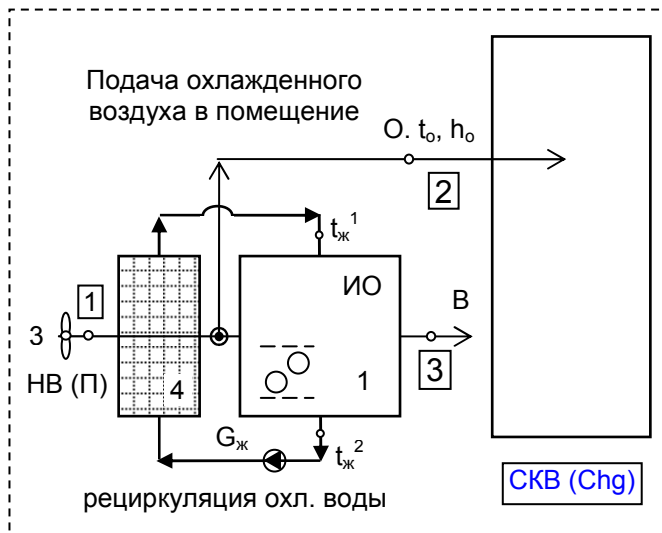




$\Pi$  (НВ):  $t_r^1 / t_m^1 / t_p^1 = 35,0 / 20,5 / 13,0^\circ\text{C}$ ;  
 $x_r^1 = 10\text{г/кг}$ ;  
 $l = G_o/G_B = 0,5; 1,0; 1,5$   
 $\Delta t^{**} = (t_r^2 - t_p^1)$ : Chg (НИО)  
 1.  $l = 0,5, \Delta t^{**} = 3,5^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{C}$ )  
 2.  $l = 1,0, \Delta t^{**} = 6,0^\circ\text{C}$  ( $13^\circ\text{C}$ )  
 3.  $l = 1,5, \Delta t^{**} = 10,0^\circ\text{C}$



**Начальные параметры воздуха П (НВ):**  $t_r^1 = 35^\circ\text{C}$ ;  
 $x_r^1 = 6; 10; 14\text{г/кг}$ ;  
 $l = G_o/G_B = 1,0$   
 $\Delta t^{**} = (t_r^2 - t_p^1)$ :  
 1.  $x = 6,0\text{ г/кг}, \Delta t^{**} = 11,3^\circ\text{C}$   
 2.  $x = 10,0\text{ г/кг}, \Delta t^{**} = 6,0^\circ\text{C}$   
 3.  $x = 14\text{ г/кг}, \Delta t^{**} = 4,8^\circ\text{C}$



**Рис. 7.** Экспериментальные результаты, полученные для СКВ на основе Chg при различных: А – соотношениях основного и вспомогательного воздушных потоков  $l = G_o/G_B$ ; Б – влажностях наружного воздуха  $x_r$  (на рис. А приведены также результаты для НИОг (IECg))

требуемых комфортных параметров воздуха, подаваемого в помещение СКВ на основе ИО выполнен с учётом действующего государственного стандарта Украины ДБН В.2.5-67:2013 «Опалення, вентиляція та кондиціонування» [27] (в поле Н-Х диаграммы на рис. 4-7 зона комфортных параметров воздуха КП выделена серым цветом, а зона допустимых КП пунктирным многоугольником). Анализ выполнен на основе полученных экспериментальных данных применительно к СКВ, построенной на испарительном воздухоохладителе прямого типа (ПИОг), непрямого типа НИОг и низкотемпературном воздухоохладителе – чиллере Chg (для условия:  $l^* = G_o/G_b = 1.0$  для обеих схем (НИОг и Chg) и начальных параметров воздуха:  $t_{\Gamma}^1 = 35^{\circ}\text{C}$ ,  $t_M^1 = 20.5^{\circ}\text{C}$ ,  $t_p^1 = 13^{\circ}\text{C}$ ,  $x_{\Gamma}^1 = 10$  г/кг; величина  $\Delta t_o^{**} = (t_o - t_p^1)$  это степень приближения к температуре точки росы поступающего в ИО воздуха). Получено (рис. 4):

1. ПИОг:  $t_{\Gamma}^3 = 25,5^{\circ}\text{C}$ ,  $\varphi = 68\%$ ,  $\Delta t_o^{**} = 12,5^{\circ}\text{C}$ ;
2. НИОг:  $t_o = 26,0^{\circ}\text{C}$ ,  $\varphi_o = 48\%$ ,  $\Delta t_o^{**} = 13^{\circ}\text{C}$ ;  $t_b = 25,0^{\circ}\text{C}$ ,  $\varphi_b = 95\%$ ;
3. Chg:  $t_o = 19,0^{\circ}\text{C}$ ,  $\varphi_o = 68\%$ ,  $\Delta t_o^{**} = 6^{\circ}\text{C}$ ;  $t_b = 26,5^{\circ}\text{C}$ ,  $\varphi_b = 100\%$

Отметим, что адиабатический процесс в ИО прямого типа (ПИО) не обеспечивает требуемых КП воздуха, даже при сравнительно невысоком влагосодержании наружного воздуха, поскольку, протекая при неизменной энтальпии воздуха, приводит, наряду с охлаждением, к увлажнению воздушного потока.

Анализ работы испарительного воздухоохладителя Chg для различных соотношений основного и вспомогательного воздушных потоков  $l^* = G_o/G_b$ : 1\* –  $G_o/G_b = 1.5$ ; 2 – 1.0; 3 – 0.5; начальные параметры воздуха:  $t_{\Gamma}^1 = 35^{\circ}\text{C}$ ,  $t_M^1 = 20.5^{\circ}\text{C}$ ,  $t_p^1 = 13^{\circ}\text{C}$ ,  $x_{\Gamma}^1 = 10$  г/кг. Получено (рис. 5):

1.  $l^* = G_o/G_b = 1.5$ :  $t_o = 23,0^{\circ}\text{C}$ ,  $\varphi_o = 52\%$ ,  $\Delta t_o^{**} = 10,0^{\circ}$ ;  $t_b = 27,0^{\circ}\text{C}$ ;  $\varphi_b = 100\%$ ;
2.  $l^* = 1.0$ :  $t_o = 19,0^{\circ}$ ,  $\varphi_o = 69\%$ ,  $\Delta t_o^{**} = 6,0^{\circ}\text{C}$ ;  $t_b = 26,5^{\circ}\text{C}$ ,  $\varphi_b = 100\%$ ;
3.  $l^* = 0.5$ :  $t_o = 16,5^{\circ}\text{C}$ ,  $\varphi_o = 80\%$ ,  $\Delta t_o^{**} = 3,5^{\circ}\text{C}$ ;  $t_b = 25,5^{\circ}$ ;  $\varphi_b = 100\%$ ;

Уменьшение доли основного «продуктового» потока «О» приводит к снижению его температуры, и для значений  $l^* = 1,0$  и  $0,5$  она ниже традиционного предела для ИО ( $t_M^1 = 20,5^{\circ}\text{C}$ ), но при этом возрастает опасность реконденсации в потоке «В» и, конечно, удельные энергозатраты.

Анализ работы испарительного воздухоохладителя Chg при различных влагосодержаниях наружного воздуха:  $x_{\Gamma}^1 = 6$  г/кг;  $x_{\Gamma}^1 = 10$  г/кг;  $x_{\Gamma}^1 = 14$  г/кг ( $t_{\Gamma}^1 = 35^{\circ}\text{C}$ ). Получено (рис. 6):

1.  $x_{\Gamma}^1 = 6$  г/кг,  $t_M^1 = 17,0^{\circ}\text{C}$ ,  $t_p^1 = 4,5^{\circ}\text{C}$ :  $t_o = 15,8^{\circ}\text{C}$ ,  $\varphi_o = 50\%$ ,  $\Delta t^{**} = 11,3^{\circ}\text{C}$ ;  $t_b = 23,5^{\circ}\text{C}$ ,  $\varphi_b = 100\%$ ;
2.  $x_{\Gamma}^1 = 10$  г/кг,  $t_M^1 = 20,5^{\circ}\text{C}$ ,  $t_p^1 = 13^{\circ}\text{C}$ :  $t_o = 19,0^{\circ}\text{C}$ ,  $\varphi_o = 69\%$ ,  $\Delta t^{**} = 6,0^{\circ}\text{C}$ ;  $t_b = 26,5^{\circ}\text{C}$ ,  $\varphi_b = 100\%$ ;
3.  $x_{\Gamma}^1 = 14$  г/кг,  $t_M^1 = 24,5^{\circ}\text{C}$ ,  $t_p^1 = 19^{\circ}\text{C}$ :  $t_o = 23,8^{\circ}\text{C}$ ,  $\varphi_o = 77\%$ ,  $\Delta t^{**} = 4,8^{\circ}\text{C}$ ;  $t_b = 29,0^{\circ}\text{C}$ ,  $\varphi_b = 100\%$



С ростом величины  $x_{г}^1$  снижается степень охлаждения потока «О»; при  $x_{г}^1 > 12.0$  г/кг ИО не может обеспечить требуемых КП воздуха. Видно, что для величин  $x_{г}^1 = 6$  и  $10$  г/кг комфортные параметры воздуха СКВ на основе Chg обеспечивает с «запасом», что позволяет увеличить соотношение  $l^* = G_o/G_b$ , увеличив количество «продутового» основного воздушного потока «О» и снизить величину удельных энергозатрат.

На рис. 7 приведены обобщенные экспериментальные результаты, полученные для испарительного воздухоохладителя Chg при различных: А – соотношениях основного и вспомогательного воздушных потоков  $l = G_o/G_b$ ; Б – влагосодержаниях наружного воздуха  $x_{г}$  (на рис. А приведены также результаты для испарительного воздухоохладителя НИОг (IESg)).

Линия изменения состояния вспомогательного воздушного потока криволинейна и до выхода из насадки ТМА может выходить на кривую  $\varphi = 100\%$ , с определённого момента следуя непосредственно по ней. Построение этих кривых выполнено по методике, разработанной на основе метода «энтальпийного потенциала» в работе [1-2].

Задача обеспечения КП при высоких влагосодержаниях наружного воздуха ( $x_{г}^1 > 12.0$  г/кг) может быть решена на основе Chg и предварительном осушении воздуха в абсорбционной системе с использованием солнечной энергии для регенерации абсорбента [1-2], то есть для поддержания непрерывности цикла, не прибегая к традиционным СКВ на основе парокомпрессионного холодильного цикла, значительно улучшая эколого-энергетические показатели системы в целом [1-4]

### Выводы:

1. Низкотемпературные испарительные воздухоохладители – чиллеры обеспечивают охлаждение воздуха при его неизменном влагосодержании со сниженным пределом охлаждения до температуры точки росы наружного воздуха, существенно расширяя область практического использования методов испарительного охлаждения;
2. Предпочтительным для реализации процессов теплообмена ТМО в слое подвижной насадки ПН представляется диапазон значений эффективной плотности насадочных элементов  $\rho_{эн} = 200 - 600$  кг/м<sup>3</sup>, отличающийся устойчивостью и гомогенностью насадочного слоя, широким рабочим участком по скорости газового потока  $w_{г}$ , приемлемыми значениями уноса жидкости и сравнительно небольшой динамической высотой слоя; в этом диапазоне  $\rho_{эн}$  началу псевдооживления предшествует частичное захлебывание стационарного слоя, а характер перехода системы в подвижность определяет все последующее поведение системы. Скорость начала инверсии  $w_{и}$  достаточна велика ( $\approx 6 - 7$  м/с) а унос жидкости  $\Delta G_{ж}$  из рабочей зоны невелик практически до значений  $w_{и}$ .
3. Предпочтительным для организации работы ТМА является режим развитого псевдооживления, в диапазоне скоростей движения воздушного потока  $w_{г}$  от 2.5 (3.0) до 5.0-6.5 м/с. (в зависимости от  $\rho_{эн}$ ); здесь весь слой насадки подвижен и система «газ-жидкость-твёрдое тело» однородна (гомогенна);

4. Величина задержки жидкости  $N_{ж}$  для слоя ПН имеет определяющее значение; снижение расхода жидкости ниже  $q_{ж} < 8 \text{ м}^3/(\text{м}^2\text{ч})$  приводит к резкому падению величины задержки жидкости в слое, что для ПН равносильно падению величины поверхности теплообмена между контактирующими потоками газа и жидкости.
5. Выполнено изучение характера режима «захлебывания» ПН на высоких нагрузках по газовому потоку и выстроена инверсионная кривая, что обеспечивает возможность конкретизации рабочего диапазона нагрузок; рост величины  $\rho_{эп} = 300 \dots 600 \text{ кг/м}^3$  приводит к увеличению инверсионной скорости и к дальнейшему развитию «верхнего» захлебывания насадки аппарата;
5. Разработанные СКВ на основе низкотемпературного испарительного воздухоохладителя-чиллера  $\text{Chg}$  обеспечивают получение требуемых комфортных параметров воздуха в помещении без привлечения традиционной пароконпрессионной техники, значительно улучшая эколого-энергетические показатели системы в целом

#### Литература:

1. *Doroshenko A.V., Glauberman M.A.* Alternative energy [Alternative energy]. *Refrigerating and Heating Systems*. – Odessa I.I. Mechnicow National University Press, 2012.
2. *Дорошенко А.В, Горин А.Н.* Теплообменные аппараты для традиционных и альтернативных энергетических систем. – Донецк, Світ книги, 2013 – 327с.
3. *Guangming CHEN, Aleksander DOROSHENKO, Kostyantyn SHESTOPALOV.* Evaporative coolers of gases and liquids with a lowered level of cooling. // 25th IIR International Congress of Refrigeration, Montreal, Canada, 2019.
4. *Doroshenko A.V., Antonova A.R., Khalak V.F., Goncharenko A.S.* Low-Temperature Evaporative Air Coolers. Development and Analysis of Opportunities // *Problemele energeticii regionale*. – 2018. – Vol. 3 (38).
5. *Foster R.E., Dijkstra E.* Evaporative Air-Conditioning Fundamentals: Environmental and Economic Benefits World Wide. // *Proc. Int. Conf. “Applications for Natural Refrigerants”*, Aarhus, Denmark, IIF/IIR, 1996. – P. 101-109.
6. *Stoitchkov N. J., Dimirov G.J.* Effectiveness of Crossflow Plate Heat Exchanger for Indirect Evaporative Cooling // *International Journal of Refrigeration*. – 1998. – Vol. 21, №. 6. – P. 463-471.
7. *Chen Y., Yang H., Luo Y.* Indirect evaporative cooler considering condensation from primary air: Model development and parameter analysis. // *Building and Environment*. – 2016. – Vol. 95. – P. 330-345.
8. *Chen Y., Yang H., Luo Y.* Parameter sensitivity analysis and configuration optimization of indirect evaporative cooler (IEC) considering condensation. *Applied Energy* 2016.
9. *Ren Chengqin, Yang Hongxing* An analytical model for the heat and mass transfer processes in indirect evaporative cooling with parallel/counter flow configurations // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2006. – Vol. 49. – P. 617–627.
10. *Zhou B., Huang X., Di Y.* Effects of water sprays in indirect evaporative coolers on heat and mass transfer // *Build. Energy Environ*. – 2003.
11. *Hasan A.* Indirect evaporative cooling of air to a sub-wet bulb temperature // *Applied Thermal Engineering*. – 2010. – Vol. 30. – P. 2460–2468.

12. *Hasan A.* Going below the wet-bulb temperature by indirect evaporative cooling: Analysis using a modified e-NTU method // *Applied Energy*. – 2012. – Vol. 89. – P. 237–245.
13. *Maisotsenko V., Lelland Gillan, M.* 2003, The Maisotsenko Cycle for Air Desiccant Cooling. // *Proc. 21<sup>st</sup> Int. Cong of Refrigeration IIR/IIF, 2003, Washington, D.C, ICR0646.*
14. *Denis Pandelidis, Sergey Anisimov, William M. Worek.* Performance study of the Maisotsenko Cycle heat exchangers in different air-conditioning applications // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2015. – Vol.81. – P. 207-221.
15. *Muhammad H., Muhammad S., Miyazaki T., Koyama S., Maisotsenko S.* Overview of the Maisotsenko cycle—A way towards dew point evaporative cooling // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – Vol. 66. – P. 537–555.
16. *Zhao X., Li J., Riffat S. B.* Numerical study of a novel counter-flow heat and mass exchanger for dew point evaporative cooling // *Applied Thermal Engineering*. – 2008. – Vol. 28. – P. 1942–1951.
17. *Riangvilaikul B., Kumar S.* An experimental study of a novel dew point evaporative cooling system // *Energy Build.* – 2010. – Vol. 42. – P. 637–644.
18. *Anisimov S., Pandelidis D.* Numerical study of the Maisotsenko cycle heat and mass exchanger // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2014. – Vol. 75. – P. 75–96.
19. *Zhan C., Zhao X., Smith S., Riffat S. B.* Numerical study of a M-Cycle cross-flow heat exchanger for indirect evaporative cooling // *Building and Environment*. – 2011. – Vol. 46. – P. 657–668.
20. *Zube D., Gillan L.* Evaluating Coolerado Corporation’s heat-mass exchanger performance through experimental analysis // *International Journal of Energy for a Clean Environment*. – 2011. – 12 (2-4). – P. 101–116. Special Issue on M-Cycle Fundamentals and Applications. <http://dx.doi.org/10.1615/InterJEnerCleanEnv.2012005839>.
21. *Worek W. M., Khinkis M., Kalensky D., Maisotsenko V.* Integrated desiccant indirect evaporative cooling system utilizing the Maisotsenko cycle // *Proceedings of the ASME 2012 Summer Heat Transfer Conference*. – HT2012-58039.
22. *Miyazaki T., Nikai I., Akisawa A.* Simulation analysis of open cycle adsorption air conditioning system – numeral modeling of a fixed bed dehumidification unit and the Maisotsenko cycle cooling unit // *International Journal of Energy for a Clean Environment*. – 2011. – Vol. 12. – P. 341–354. <http://dx.doi.org/10.1615/InterJEnerCleanEnv.2012005977>.
23. *Anisimov S., Pandelidis D., Jedlikowski A., Polushkin V.* Performance investigation of a M (Maisotsenko)-cycle cross-flow heat exchanger used for indirect evaporative cooling // *Energy*. – 2014. – Vol. 76. – P. 593–606.
24. *Anisimov S., Pandelidis D.* Numerical study of perforated indirect evaporative air cooler // *International Journal of Energy for a Clean Environment*. – 2011. – Vol. 12(2–4). – P. 239–250. <http://dx.doi.org/10.1615/InterJEnerCleanEnv.2013006668> (“Special Issue on M-Cycle Fundamentals and Applications”).
25. *Riangvilaikul B., Kumar S.* Numerical study of a novel dew point evaporative cooling system // *Energy Build.* – 2010. – Vol. 42. – P. 2241–2250.
26. ДБН В.2.5-67:2013. Опалення, вентиляція та кондиціонування [State Standard В.2.5-67:2013. Heating, ventilation and conditioning]. Ukraine, Minregion of Ukraine, 2014. 141 p.

**Doroshenko A.V., Demyanenko Ya.I., Kovalenko S.A., Glauberman M.A.**

### **Solar absorption air conditioning systems based on low temperature evaporative air coolers**

#### **SUMMARY**

*The purpose of the study is to develop circuit solutions for alternative air conditioning systems based on the use of low-temperature air coolers. The authors developed circuit diagrams of such air coolers with a reduced limit of evaporative cooling of media from the temperature of the wet thermometer supplied to the cooling of the air flow to the dew point temperature. Air coolers are designed in separate and combined layout options. In this case, heat - mass transfer apparatus with a movable fluidized bed "gas - liquid - solid" were used as a promising direction for the development of heat and mass transfer equipment (HMT). This ensures stable operation in extreme conditions, when there is a risk of contamination and deposits on the working surfaces of HMT, as well as the intensification of heat and mass exchange processes and high uniformity of distribution of contacting gas and liquid flows in the HMT volume, especially for implementing processes in evaporative air coolers with direct placement of the heat exchanger in the apparatus. An experimental study made it possible to establish the optimal range of effective density of the packed elements for the implementation of heat and mass transfer processes in a movable nozzle, characterized by stability and homogeneity, a wide working area in terms of gas flow rate with a relatively small dynamic layer height. Based on the obtained experimental data, a comparative analysis of air conditioning systems based on a low-temperature evaporative air cooler - chiller is carried out. The developed solutions allow expanding the field of practical use of evaporative cooling methods, for example, providing air comfort parameters in the air conditioning system without involving traditional refrigeration equipment, as well as improving the basic environmental and energy characteristics of the developed systems.*

**Keywords:** low-temperature air coolers, evaporative cooling, cooling limits

**Дорошенко А.В., Дем'яненко Ю.І., Коваленко С.О., Глауберман М.А.**

### **Низькотемпературні випарні охолоджувачі повітря на основі тепломасообмінних апаратів з рухомим трифазними насадним шаром**

#### **АНОТАЦІЯ**

*Мета дослідження полягає в розробці схемних рішень для альтернативних систем кондиціонування повітря, заснованих на використанні абсорбційного циклу і сонячної енергії для регенерації розчину абсорбенту, тобто для підтримання безперервності циклу. Виконано на підставі експериментальних даних порівняльний аналіз систем кондиціонування повітря на основі низькотемпературного випарного повітроохолоджувача і сонячної системи кондиціонування повітря на основі абсорбційної системи попередньо осушення повітря і подальшого його випарного охолодження. Розроблені рішення дозволяють розширити область практичного використання методів випарного охолодження, наприклад, забезпечити параметри комфортності повітря в системі кондиціонування без залучення традиційної парокомпрессионної техніки, а також поліпшити основні еко-енергетичні характеристики абсорбції систем.*

**Ключові слова:** низькотемпературні випарні охолоджувачі повітря, сонячні абсорбційні системи, осушення повітря, випарної охолодження, межі охолодження.

## ФІЗИКА ГОРІННЯ

УДК: 621.791; 533.9

**Шевчук В.Г.<sup>1</sup>, Полетаев Н.И.<sup>1</sup>, Стариков М.А.<sup>2</sup>, Нимич А.В.<sup>3</sup>,  
Шингарёв Г.Л.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Институт горения и нетрадиционных технологий, Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, ул. Дворянская 2, г. Одесса, Украина, 65026

<sup>2</sup> НПП «Коловрат», ул. Ахматовой Анны, 5/107а, г. Киев, Украина, 02068

<sup>3</sup> Военная академия, ул. Фонтанская дорога 10, г. Одесса, Украина, 65026

<sup>4</sup> НИИ физики, ОНУ им. И.И. Мечникова, ул. Дворянская 2, г. Одесса, Украина, 65026,  
E-mail: incomb@ukr.net

### **Радиационные свойства горящих облаков металлической пыли.**

#### **2. Экспериментальные исследования**

Экспериментально изучена динамика изменения во времени радиуса фронта пламени, температуры горения, радиационных характеристик (интегральный поток излучения в диапазоне  $2\div 20$  мкм, сила света, удельная светосумма) горящих облаков металлической пыли (алюминий, алюмомагнийсый сплав, гидрид алюминия) объёмом более  $10$  м<sup>3</sup>. Показано, что излучательные характеристики больших облаков соответствуют таковым для малых объёмов ( $V = 5$  л). Установлено, что максимальной силой света обладают аэровзвеси алюминия и гидрида алюминия, причем время их свечения в инфракрасной области превосходит времена свечения других составов. Несмотря на высокие светотехнические показатели аэровзвеси гидрида алюминия удельная светосумма таких аэровзвесей низкая, что обусловлено высокой скоростью их горения. Сравнение светотехнических показателей горящих облаков аэровзвесей металлических частиц с таковыми для фотосмесей в осветительных пиротехнических составах показывает, что силы света и удельные светосуммы аэровзвесей оказываются выше, чем у пиротехнических составов и примерно одинаковыми для фотосмесей. Однако продолжительность горения аэровзвесей обычно на два порядка больше, чем длительность вспышки фотосмеси, гораздо больше и объём источника излучения. Для облаков алюминия и магния впервые обнаружено существование шумоподобного радиочастотного излучения в диапазоне  $1\div 40$  ГГц. Показано, что радиочастотный спектр имеет не тепловую природу, нелинейно зависит от частоты, а его общая энергоёмкость в указанном диапазоне составила величину порядка сотых долей Вт/м<sup>3</sup>. Проанализировано влияние тормозного излучения на характеристики радиоизлучения горящих облаков.

**Ключевые слова:** горящие облака металлов, спектральный анализ, светотехнические характеристики, радиоизлучение горящие облаков, термоэмиссионная пылевая плазма

С использованием методики, изложенной в части 1 настоящей работы [1], проведены комплексные экспериментальные исследования динамики изменения радиуса зоны горения, скорости и температура пламени и оптическо-спектральных характеристик горящих пылевых облаков. В исследованиях использовались рабочие порошки, дисперсные характеристики которых приведе-

**Таблица 1.** Характеристики рабочих порошко

| Горючее                        | Марка           | $d_{10}$ , мм | $d_{20}$ , мм | $d_{30}$ , мм | Аппроксимация логнормальным законом |          |        |
|--------------------------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|-------------------------------------|----------|--------|
|                                |                 |               |               |               | $d_{50}$ , мкм                      | $\sigma$ | $\rho$ |
| Алюминий                       | АСД-1           | 7.80          | 10.7          | 12.03         | 5.20                                | 0.930    | 0.998  |
| Алюмомагниевого сплава (50–50) | АМД             | 3.92          | 5.34          | 7.20          | 2.46                                | 0.848    | 0.998  |
|                                | ПАМ-4           | 14.56         | 18.47         | 21.98         | 9.12                                | 0.928    | 0.991  |
| Гидрид алюминия                | АН <sub>3</sub> | 17.19         | 21.06         | 24.76         | 11.98                               | 0.803    | 0.995  |
| Алюминиевая пудра              | ПАП-1           | 10÷30         | -             | -             | -                                   | -        | -      |
|                                | ПАП-2           | <10÷30        | -             | -             | -                                   | -        | -      |

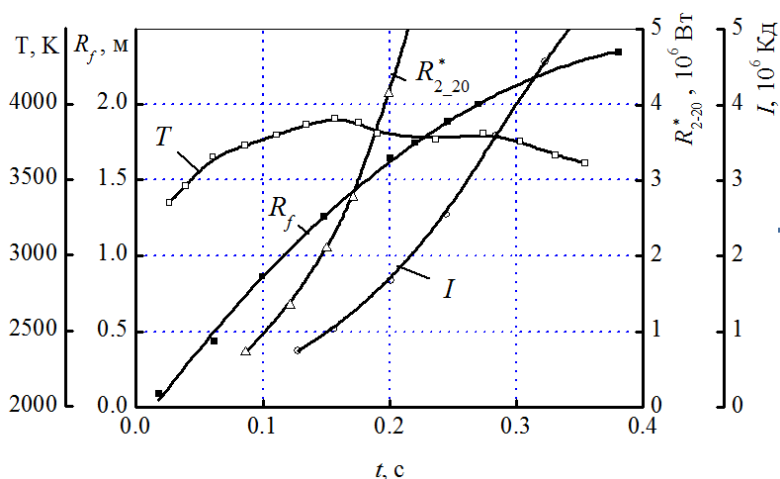


Рис.1 Динамика горения больших облаков аэрозвесей частиц алюминия  $V = 270 \text{ г/м}^3$

ны в табл. 1. Здесь  $d_{50}$  – медианный диаметр,  $\sigma$  – параметр формы,  $\rho$  – коэффициент корреляции.

Серия натуральных опытов по исследованию излучательных характеристик горящих облаков объемом более  $10 \text{ м}^3$  подразумевала получение информации о текущем радиусе фронта пламени  $R_f(t)$ , температуре горения  $T(t)$ , интегральном потоке излучения в диапазоне длин волн  $2 \div 20 \text{ мкм}$   $R_{2-20}^*$  со всей поверхности облака, силе света горящего облака  $I$  (см. рис.1).

Отметим, что условно весь процесс сгорания больших облаков аэрозвесей (см. рис. 2) можно разделить на три стадии: формирования облака, распространение пламени по облаку, образование и движение интенсивного термика. Приведенная на рис. 1 информация относится ко второй стадии – распространению пламени по облаку.

Прежде всего отметим, что температура горения, интегральная светимость  $R = \varepsilon_{Al} \sigma T^4$  (для алюминия эффективный коэффициент черноты  $\varepsilon_{Al} \approx 0.05$ ) и интегральные потоки излучения с единицы поверхности облака  $R_{2-20}$  (например для АСД-1 при концентрации горючего  $B = 250 \text{ г/м}^3$  светимость  $R_{2-20} = (15.5 \pm 2.5) \cdot 10^4 \text{ Вт/м}^2$ , при концентрации  $B = 450 \text{ г/м}^3$   $R_{2-20} = (14.5 \pm 3.3) \cdot 10^4 \text{ Вт/м}^2$ ) близки к таковым, получаемым в условиях малообъемных облаков объемом

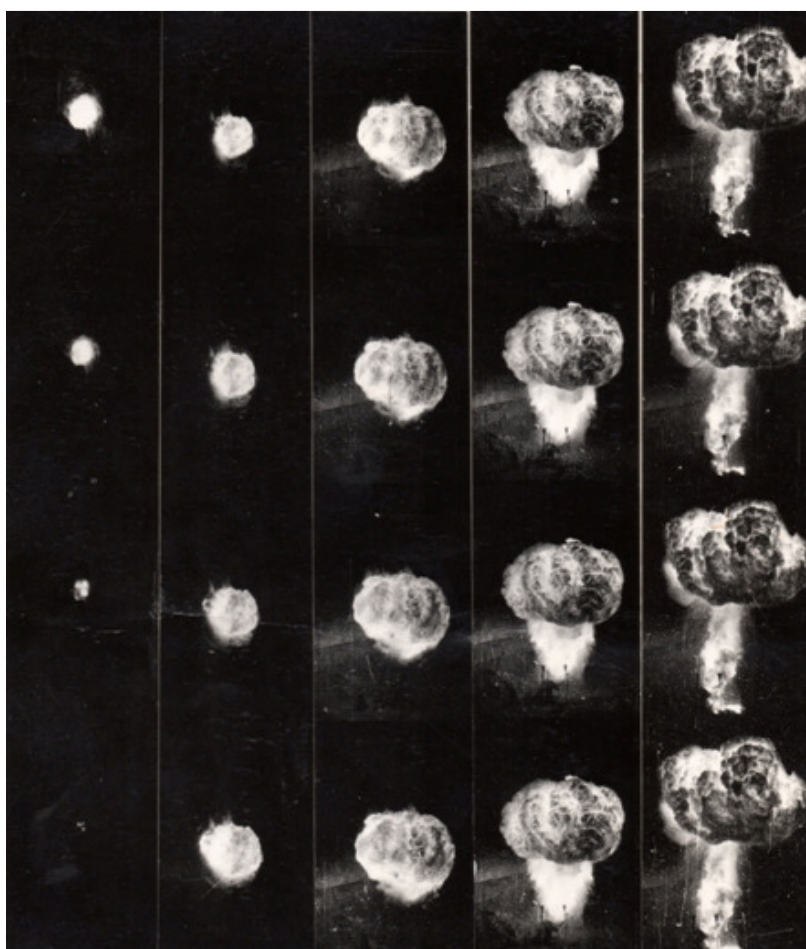


Рис.2. Кинограмма процесса горения аэровзвеси АСД-1

Таблица 2. Светотехнические характеристики горящих пылевых облаков

| Горючее         | Масса состава, кг | Время свечения до $I_{max}$ , с | Время свечения до $0,1 I_{max}$ при остывании, с | Время свечения в ИК области, с | Сила света, $I_m \cdot 10^{-6}$ , Кд | Удельная светосумма $L \cdot 10^{-3}$ , Кд·с/г |
|-----------------|-------------------|---------------------------------|--|--------------------------------|--------------------------------------|--|
| АСД-1           | 4.8               | 0.28                            | 2.0  | 3.9                            | 7.7                                  | 3.2  |
| АСД-1           | 2.3               | 0.26                            | 1.4  | 3.8                            | 4.5                                  | 2.8  |
| ПАМ-4           | 4.6               | 0.14                            | 1.2  | 3.2                            | 3.0                                  | 0.8  |
| АМД             | 7.8               | 0.10                            | 1.4  | 2.5                            | 2.5                                  | 0.5  |
| АН <sub>3</sub> | 5.3               | 0.06                            | 0.6  | 1.6                            | 7.9                                  | 0.7  |
| ПАП-2           | 1.8               | 0.08                            | 0.6  | 1.6                            | 7.8                                  | 2.6  |

$5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  [2]. Это позволяет сделать выводы, во-первых, о правомерности использования оптико-спектральных характеристик получаемых в лабораторных малообъёмных условиях для прогнозирования таковых в крупномасштабных ситуациях. Во-вторых, что сам излучатель можно считать оптически толстым. Последний вывод основывается на отсутствии зависимости  $R_{20}$  от размеров излучателя.

Итоговые результаты для горящих пылевых облаков приведены в табл. 2. Удельная светосумма  $L$  определялась интегрированием силы света  $I(t)$  за полное время свечения пламени в видимой и инфракрасной области отнесенной к массе исходного образца горючего.

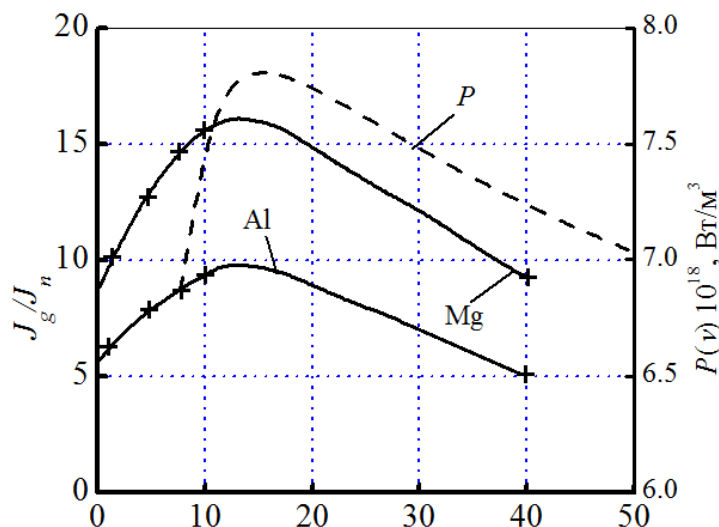
Как видно из таблицы, максимальные значения силы света для всех испытанных составов близки и имеют порядок  $10^6 \div 10^7$  Кд. Максимальной силой света обладают аэровзвеси алюминия и гидрида алюминия, причем время их свечения в ИК области превосходят времена свечения других составов. Испытания аэровзвеси гидрида алюминия показали, что, несмотря на высокие светотехнические показатели, удельная светосумма таких аэровзвесей низкая, что обусловлено высокой скоростью их горения. Отметим также, что порошки алюминиевой пудры хорошо хранятся и распыляются, а также обладают стабильными светотехническими параметрами.

Сравнение светотехнических показателей горящих облаков аэровзвеси металлических частиц с таковыми для фотосмесей в осветительных пиротехнических составов [3] показывает, что силы света и удельные светосуммы аэровзвеси оказываются выше, чем у пиротехнических составов. Что касается фотосмесей, то светотехнические показатели их примерно одинаковы с аэровзвесями. Однако продолжительность горения аэровзвеси обычно на два порядка больше, чем длительность вспышки фотосмеси, гораздо больше и объём источника излучения. Такой эффект достигается исключительно спецификой организации сжигания аэровзвеси: горючее сначала распыляется, а затем происходит его зажигание.

Для проверки возможности генерации радиочастотного излучения горящими пылевыми облаками нами предпринят цикл экспериментальных исследований, преследующих цель установить сам факт наличия такого излучения, а также, по возможности, выявить характер спектрального распределения энергии в радиочастотном диапазоне. Опыты проводились по методике, описанной в части I-й [1], на установке, использующей вышибной способ создания облака и безэлектродный способ его зажигания продуктами сгорания вышибного заряда. Испытания аэровзвеси магния МПФ-4 и алюминиевой пудры ПАП-1. При этом скорости распространения пламени оказались приблизительно вдвое меньшими, по сравнению с центральным поджогом, что обусловлено зажиганием облака у его нижней кромки.

Сигнал регистрировался пятью радиоприёмными устройствами на резонансных частотах 0,8; 5; 7;10;40 ГГц. Антенны работали по схеме прямого усиления и имели примерно равные характеристики как по полосе пропускания (относительно рабочей частоты), так и по коэффициенту передачи, а также характеристикам диаграммы направленности. Исключением являлась антенна дециметрового диапазона, имеющая бóльшую добротность и более широкую диаграмму направленности вследствие своей конструкции (параболической формы). Регистрируемые антеннами сигналы усиливались пятью идентичными усилителями с коэффициентом усиления  $10^5$  и записывались шлейфовым осциллографом.





**Рис.3.** Спектральная интенсивность излучения пламени в радиочастотном диапазоне. Сплошная линия – эксперимент; пунктирная линия – расчёт спектра тормозного излучения наноразмерных частиц окиси магния ( $T_e=2600$  К,  $n_i=5 \cdot 10^{16}$  м<sup>-3</sup>,  $Z_i = 6 n_e = Z_i n_i$  [5]).

На рис. 3 приведена зависимость относительной спектральной плотности энергии излучения  $J_g/J_n$  (энергии излучения, нормированной по отношению к собственному шуму приёмного устройства) от частоты  $\nu$ .

Регистрируемый сигнал имел шумоподобную форму, определялось отношение интенсивности шума регистрируемого сигнала к таковому в исходном состоянии для каждой антенны. После усреднения данных по каждому радиоприёмному каналу были получены зависимости спектральной плотности энергии излучения и интегральная мощность излучения ( $W$ ) горячей аэровзвеси (рис.3.)

Излучение горящих облаков в радиочастотном (РЧ) диапазоне может иметь разнообразные причины. К основным из них можно отнести тепловое излучение в радиочастотном диапазоне, плазменные колебания электронной компоненты, ускоренное движение электронов в поле ионов и заряженных оксидных частиц (тормозное и рекомбинационное излучение). Оценки показали, что при температурах горения газовзвеси 2500÷3000К энергетический выход теплового излучения в диапазоне 0÷50 ГГц ( $W \leq 10^{-5}$  Вт/м<sup>3</sup>) на несколько порядков меньше измеренного значения ( $W \sim 0.02$  Вт/м<sup>3</sup>). Кроме этого предположение о тепловой природе излучения не позволяет объяснить форму зарегистрированного РЧ спектра (с экстремумом).

Хорошее качественное согласие с экспериментом дает гипотеза о тормозной природе РЧ излучения (рис.3). Зависимость спектральной мощности тормозного излучения  $P(\nu)$  [4] рассчитана в предположении о применимости теории газовой плазмы для термоэмиссионной двухкомпонентной электронно-пылевой плазмы, в которой частицы конденсированной фазы рассматриваются как многозарядные ионы.

$$\frac{dP}{d\omega} = \frac{8\sqrt{2}}{3\sqrt{\pi}} \left[ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right]^3 \frac{1}{(m_e c^2)^{3/2}} \left[ 1 - \frac{\omega_e^2}{\omega^2} \right] \frac{Z_i^2 n_i n_e}{(k_B T_e)^{1/2}} E(y) \quad (1)$$

Формула (1) справедлива при  $\hbar\omega \ll k_B T_e$ , где  $\hbar$ ,  $k_B$  – постоянные Планка и Больцмана,  $T_e$  – температура электронов. В (1) приняты обозначения:  $\omega_e = (n_e e^2 / \varepsilon_0 m_e)^{1/2}$  – плазменная частота электронов,  $n_e$  – концентрация электронов,  $n_i$  и  $Z_i$  – концентрация и зарядовое число ионов.

Для  $y = \frac{1}{2} \left[ \frac{\hbar\omega}{k_B T_e} \right] \ll 1$  [4]  $E(y) \approx -\ln|ye^\gamma|$  ( $\gamma = 0.577$  – постоянная Эйлера-

Маскерони);  $e$ ,  $m_e$ ,  $c$ ,  $\varepsilon_0$  – физические константы.

Однако рассмотренный механизм излучения плазмы продуктов сгорания Mg и Al в диапазоне частот ( $\omega_e / 2\pi \div 50$ ) ГГц дает на несколько порядков величины более низкие интегральные потоки излучения ( $W \sim 10^{-5}$  Вт/м<sup>3</sup>), чем полученные в эксперименте ( $W \sim 10^{-2}$  Вт/м<sup>3</sup>). Поэтому, для определения механизма генерации и спектральных характеристик радиочастотного излучения в горящих пылевых облаках металлов, требуется проведение дополнительных исследований.

**Заключение.** Приведены результаты экспериментальных исследований оптико-спектральных и светотехнических характеристик излучения больших ( $V > 10$  м<sup>3</sup>) облаков металлических горючих, которые позволили установить следующее:

1. Излучательные характеристики больших облаков соответствуют таковым для малых объёмов ( $V = 5$  л). Максимальной силой света обладают аэровзвеси алюминия и гидрида алюминия.

2. Светотехнические показатели горящих облаков аэровзвеси металлических частиц выше, чем у пиротехнических составов и примерно одинаковыми с показателями для фотосмесей. Продолжительность горения аэровзвеси обычно на два порядка больше, чем длительность вспышки фотосмеси.

3. Для облаков алюминия и магния впервые обнаружено существование шумоподобного радиочастотного излучения в диапазоне 1÷40 ГГц. Показано, что радиочастотный спектр имеет не тепловую природу, нелинейно зависит от частоты, а его общая энергоёмкость в указанном диапазоне составила величину порядка сотых долей Вт/м<sup>3</sup>.

### Литература:

1. Шевчук В.Г., Полетаев Н.И., Стариков М.А., Нимич А.В. Радиационные свойства горящих облаков металлических пылей 1. Методика экспериментальных исследований. // Физика аеродисперсных систем. – 2019. – Вып. 57. – С. 93-103.
2. Шевчук В.Г., Кондратьев Е.Н., Золотко А.Н., Смирнов В.В. О режимах распространения пламени в аэровзвесах металлических частиц. // Физика горения и взрыва. – 1982. – Т.18, №5. – С. 70-76.
3. Шидловский А.А. Основы пиротехники. – М.: Машиностроение, 1973, – 320 с.
4. G. Bekefi. Radiation Processes in Plasmas, Wiley, 1st edition, (1966), 377 p.
5. Флорко А. В., Козицкий С. В., Золотко А. Н., Головкин В. В. Механизм переноса конденсированных продуктов сгорания на поверхность горячей частицы магния // Физика горения и взрыва. – 1983. – Т. 19. – №6, – С. 24-29.

**Shevchuk V.G., Poletaev N.I., Starikov M.A., Nimich A.V., Shynharov G.L.**  
**Radiation properties of burning clouds of metal dust.**  
**2. Experimental research**

SUMMARY

*The dynamics of the time variation of the flame front radius, combustion temperature, and radiation characteristics (integrated radiation flux in the range of 2–20  $\mu\text{m}$ , luminous intensity, specific light sum) of burning clouds of metal dust (aluminum, aluminum-magnesium alloy, aluminum hydride) with a volume of more than 10 m<sup>3</sup> was experimentally studied. It is shown that the radiative characteristics of large clouds correspond to those for small volumes ( $V = 5$  L). It has been established that aerosuspensions of aluminum and aluminum hydride have the maximum luminous intensity, and the time of their luminescence in the infrared region exceeds the luminescence times of other compositions. Despite the high lighting performance of aluminum hydride aerosuspensions, the specific light sum of such air suspensions is low, due to their high burning rate. A comparison of the lighting performance of burning clouds of aerosuspension of metal particles with those for photo mixtures in lighting pyrotechnic compositions shows that the luminous intensities and specific light sums of air suspension are higher than those of pyrotechnic compositions and approximately the same for photo mixtures. However, the duration of combustion of an aerosuspension is usually two orders of magnitude longer than the duration of the flash of the mixture, much more than the volume of the radiation source. For clouds of aluminum and magnesium, the existence of noise-like radio-frequency radiation in the range 1–40 GHz was first discovered. It was shown that the radio-frequency spectrum is not of a thermal nature, non-linearly dependent on frequency, and its total energy intensity in the indicated range was of the order of hundredths of a  $\text{W}/\text{m}^3$ . The influence of bremsstrahlung on the radio emission characteristics of burning clouds was analyzed.*

**Шевчук В. Г., Полетаєв М. І., Старіков М. А., Німич О. В., Шингарьов Г.Л.**  
**Радіаційні властивості хмар металічного пилу, що горить.**  
**2. Експериментальні дослідження**

АНОТАЦІЯ

*Експериментально вивчено динаміку зміни в часі радіусу фронту полум'я, температури горіння, радіаційних характеристик (інтегральний потік випромінювання в діапазоні 2 ÷ 20 мкм, сила світла, питома світлосуми) палаючих хмар металевого пилу (алюміній, алюмомагнієвий сплав, гідрид алюмінію) об'ємом більше 10 м<sup>3</sup>. Показано, що випромінювальні характеристики великих хмар відповідають таким для малих об'ємів ( $V = 5$  л). Встановлено, що максимальну силу світла мають аерозависи алюмінію і гідриду алюмінію, причому час їх світіння в інфрачервоній області перевершує часи світіння інших металів. Незважаючи на високі світлотехнічні показники аерозависів гідриду алюмінію питома світлосума таких аерозависів низька, що зумовлено високою швидкістю їх горіння. Порівняння світлотехнічних показників палаючих хмар аерозависів металевих частинок з такими для фотосуміші в освітлювальних піротехнічних складах показує, що сили світла і питомі світлосуми аерозависів виявляються вищими, ніж у піротехнічних складів і приблизно однаковими для фотосуміші. Однак тривалість горіння аерозависів зазвичай на два порядки більше, ніж тривалість спалаху фотосуміші, набагато більший і об'єм джерела випромінювання. Для хмар алюмінію і магнію вперше виявлено існування шумоподібного радіочастотного випромінювання в діапазоні 1–40 ГГц. Показано, що радіочастотний спектр має нетеплову природу, нелінійно залежить від частоти, а його загальна енергоємність в зазначеному діапазоні склала величину порядку сотих  $\text{Вт}/\text{м}^3$ . Проаналізовано вплив гальмівного випромінювання на характеристики.*

УДК. 662.6, 667

**Черненко О.С., Калінчак В.В., Батуріна А.П.**  
*Одеський національний університет імені І.І. Мечникова*  
*E-mail: teplophys@onu.edu.ua*

## Особливості вигорання поруватих частинок коксу вугілля

Проводиться порівняння емпіричних і теоретичних залежностей густини частинки коксів від її діаметру при її горінні. На відміну від усталених уявлень, що всередині частинки в порах кисень дифундує переважно кнудсенівською дифузією, при порівнянні з чисельними розрахунками показано, що всередині пор повинна відбуватися переважно об'ємна дифузія. Кисень не встигає потрапляти всередину перехідних і мікропор. Для певної області горіння (високе значення внутрішнього дифузійно-кінетичного відношення  $Se_v > 5$ ) отримано аналітичний вираз, що описує зв'язок між густиною і діаметром частинки в припущенні молекулярної дифузії кисню всередині пор частинок коксу. Показано, що, при горінні частинок вугільного пилу з діаметром менше 150 мкм значення  $Se_v$  можуть бути менші за 5.

По визначеному показнику степеня в отриманій залежності можна визначити значення ефективної питомої поверхні пор коксу вугілля.

**Ключові слова:** частинка коксу, горіння, густина, діаметр, питома поверхня пор

**Вступ.** Дослідження складного процесу тепломасообміну і кінетики горіння частинок вугілля представляє собою цілий ряд ускладнень. Так в роботі [1] узагальнюється широкий спектр науково-дослідних методологій, які були створені для вивчення горіння окремих частинок вугілля з метою розробки знань про вугільні технології. Метою експериментів було всебічне вивчення процесів, в яких частинки вугілля зазнають змін при високих температурах. Як правило, це зводиться до вивчення характеристики явища займання частинок і стадійності горіння частинок. В цілому вид палива, розмір, умови згорання, зокрема температура горіння, роблять сильний вплив на режим згорання. Однак часто дані, що представлені різними дослідниками, не завжди узгоджуються між собою. Ці відмінності часто є наслідком недоліків самої методології дослідження. Більшість робіт фокусуються на дослідженні кінетики, визначенні температури горіння та займання в залежності від параметрів процесу та діаметру частинок.

При цьому не визначаються кількісно такі параметри, як густина частинок, поруватість, питома поверхня пор та їх зміна в процесі вигорання. В роботах [2, 3] звертається увага на взаємозв'язок зміни густини і діаметра частинки в процесі горіння поруватих частинок вугілля. При цьому, не зважаючи на те, що є великий розкид і аналіз горіння кожного вугілля необхідно розглядати індивідуально, зазвичай залежність зміни маси, густини і діаметру частинки можна апроксимувати степеневою залежністю

$$\rho/\rho_0 = (d/d_0)^\alpha, \quad \rho/\rho_0 = (m/m_0)^\beta, \quad d/d_0 = (m/m_0)^\gamma. \quad (1)$$

Аналітично отримати дані рівняння можна з аналізу кінетики реагування поруватої частинки в припущенні внутрішньо-дифузійній області реагування та незмінності параметрів реагування в порах [4]. Це означає, що густина і діаметр

змінюються з втратою маси на ранніх стадіях горіння так, як на пізніх стадіях.

Однак, коли частинки горять, дифузійний опір пор зменшується, оскільки закриті пори відкриваються і пори зливаються і зливаються. Тоді як на ранніх стадіях горіння втрата маси обмежується перш за все зовнішньою периферією частинок, на пізніх стадіях втрата маси відбувається по всьому обсязі частинок. Таким чином, очевидно, що функціональна залежність між ступенем втрати маси, розміром і густиною частинок змінюються в процесі горіння.

В роботах [3, 5] аналітично отримані функціональні залежності густини, маси і діаметра частинки з врахуванням зміни в процесі її горіння параметрів внутрішньої структури.

Ессенхай [3] розширив приведений вище аналіз, щоб показати, що відношення  $\beta/\gamma$  змінюється залежно від початкової густини вугілля. Був зроблений висновок, що відмінності в швидкості реагування різних коксів вугілля можуть бути пов'язані більше з відмінностями в фізичному доступі до зовнішньої і внутрішньої частини частинок, ніж із-за хімічної активності. Початкова густина коксів може розглядатися як міра доступності до внутрішньої частинки.

Як параметр, що дозволяє встановити режим горіння частинки [3, 6] всередині пор, використовується коефіцієнт ефективності  $\eta$ . Він визначається відношенням ефективної швидкості реакції з урахуванням масопереносу окислювача до швидкості хімічної реакції:

$$\eta = (1 + Se)^{-1}, \quad Se = \frac{k_{\Sigma}}{D_g Sh} d.$$

Його значення змінюється в межах  $0 < \eta < 1$  і залежить від морфології матеріалу частинки, діаметру і питомої поверхні пор. Як правило, підвищення поруватості частинки, питомої поверхні і діаметру пор приводить до збільшення швидкості її горіння.

При низьких температурах поверхневі реакції визначають сумарну швидкість реакцій і реагування проникає у всі пори ( $\eta = 1$ ). Розмір частинки практично не змінюється, а густина поступово зменшується.

При дуже високих температурах дифузія окислювача лімітує швидкість реакцій. Реагування відбувається переважно на зовнішній поверхні частинки ( $\eta = 0$ ) і концентрація окислювача всередині частинки близька до нуля. Тому густина частинки в процесі горіння залишається незмінною, а діаметр зменшується.

Саме дослідження проміжних режимів, для яких  $0 < \eta < 1$ , залишається найбільш цікавим, коли в процесі горіння зменшуються густина і діаметр частинки. Для встановлення таких режимів окислення зазвичай знижують концентрацію кисню в суміші (наприклад, до 5-10 об. %) [7] або температуру суміші [8]. Тоді температури горіння частинок помітно знижуються.

**Метою даної роботи** є аналіз залежностей густини від діаметру поруватої вуглецевої частинки для встановлення закономірностей при її горінні в зовнішньому та внутрішньому дифузійному режимі; проаналізувати як залежить показник степеня  $\alpha$  від природи, внутрішньої структури частинок вугілля (поруватості).

**1. Постановка задачі.** Зменшення діаметру частинки обумовлене хімічними реакціями  $C + O_2 = CO_2(I)$  і  $2C + O_2 = 2CO (II)$  на її зовнішній поверхні, а зменшення густини частинки – протіканням реакцій всередині пор. Їх зменшення з часом представляється у вигляді [9]:

$$\rho \frac{\partial(d^2)}{\partial t} = - \left( \frac{100 - X_A}{100} \right)^{-1} \frac{4M_C}{M_{O_2}} Y_{O_2} (k_1 + 2k_2) \left( 1 + \frac{k_\Sigma}{D_g Sh \rho_g} d \right)^{-1}, \quad (2)$$

$$d^2 \frac{\partial(\rho)}{\partial t} = - \left( \frac{100 - X_A}{100} \right)^{-1} \frac{6M_C}{M_{O_2}} Y_{O_2} (k_1 + 2k_2) \frac{k_v}{(k_1 + k_2)} \left( 1 + \frac{k_\Sigma}{D_g Sh \rho_g} d \right)^{-1}, \quad (3)$$

$$k_\Sigma = k_1 + k_2 + k_v + U_s, \quad d(t=0) = d_b, \quad \rho(t=0) = \rho_b.$$

Тут  $\rho_{gs}$  – густина навколишнього газу біля поверхні частинки,  $\text{кг/м}^3$ ;  $M_C, M_{O_2}$  – молярні маси вуглецю і кисню,  $\text{кг/моль}$ ;  $k_1, k_2$  – константи швидкостей хімічних реакції (I) – (II);  $k_v$  – ефективна константа внутрішнього реагування;  $Y_{O_2}$  – відносна масова частка кисню в газі,  $D_g$  – коефіцієнт дифузії кисню в газі,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\rho_b$  – початкова густина частинки,  $\text{кг/м}^3$ ,  $X_A$  – масова частка золи в вугіллі.

Розділивши один на одне вирази (2) і (3), отримаємо диференціальне рівняння:

$$\frac{\partial \rho}{\partial d} = 3 \frac{\rho}{d} \frac{k_v}{k_1 + k_2}. \quad (4)$$

Особливістю цього рівняння є те, що воно справедливе незалежно від зовнішнього режиму протікання реакції (визначається числом  $Se$ ): кінетичного, проміжного чи дифузійного.

В загальному випадку константа внутрішнього реагування визначається кінетикою хімічних реакції, діаметром і поруватістю частинки  $\chi$  та питомою поверхнею пор  $F_v$  [10]:

$$k_v = \frac{2D_v}{d} (Se_v cth Se_v - 1), \quad Se_v = \sqrt{\frac{F_v d^2 (k_1 + k_2)}{4D_v}}, \quad (5)$$

Тут  $Se_v$  – внутрішнє дифузійно-кінетичне відношення (внутрішній критерій Семенова), що визначає всередині пор відношення швидкості реагування кисню до його масопереносу;  $D_v$  – коефіцієнт дифузії кисню всередині пор,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $F_v$  – питома поверхня пор (загальна поверхня пор в одиниці об'єму частинки),  $\text{м}^{-1}$ .

Використання виразу (5) не дозволяє в аналітичному вигляді визначити залежність  $\rho(d)$  з розв'язку (4). При значенні критерію  $Se_v \geq 5$  константа внутрішнього реагування не залежить від її зовнішнього діаметру частинки:

$$k_v = \sqrt{D_v F_v (k_1 + k_2)}, \quad (6)$$

Саме цей вираз береться за основу [2, 3, 5] в подальшому аналітичному розв'язку рівняння (4).

Якщо припустити, що коефіцієнт внутрішньої дифузії і питома поверхня пор не залежать від густини частинки, то величина  $k_v = \text{const}$  і, після інтегру-

вання (4), отримуємо залежність виду (1), де

$$\alpha = 3 \sqrt{\frac{D_v F_v}{k_1 + k_2}} = const.$$

Для опису дифузії кисню всередині пор використовується залежність [2]:

$$D_v = \frac{\chi}{\tau} D_{eff}, \quad \frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{D_g} + \frac{1}{D_K}. \quad (7)$$

Тут  $D_{eff}$  – ефективний коефіцієнт дифузії кисню в пористій структурі частинки, який враховує об’ємну дифузію і дифузію Кнудсена;  $D_g$  – коефіцієнт молекулярної об’ємної дифузії;  $D_K$  – коефіцієнт дифузії Кнудсена, що характеризує транспорт через пори;  $\chi$  – поруватість частинки;  $\tau$  – коефіцієнт звивистості пор (для випадково орієнтованих однорідних пор  $\tau = \sqrt{2}$  [11]).

Вираз для коефіцієнта дифузії Кнудсена  $D_K$  заснований на кінетичній теорії дифузії газів в прямій циліндричній порі [2, 11]:

$$D_K = \frac{2}{3} r_p \bar{u}, \quad r_p = 2 \frac{\chi}{F_v}, \quad \bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu_{O_2}}}, \quad \chi = 1 - \frac{\rho}{\rho_{tr}}, \quad (8)$$

де  $r_p$  – середній радіус пор, м;  $\bar{u}$  – швидкість теплового руху молекул кисню, м/с;  $\rho_{tr}$  – густина суцільної речовини частинки (дійсна густина), кг/м<sup>3</sup>.

Таким чином, для кнудсенівської дифузії маємо  $D_v F_v = \frac{4 \bar{u}}{3 \tau} \chi^2$  і незалежність константи внутрішнього реагування в явному вигляді від питомої поверхні пор. Рівняння (4) в результаті приводиться до вигляду, аналогічно як і [3, 6]:

$$\frac{d}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial d} = \alpha_0 \left( 1 - \frac{\rho}{\rho_{tr}} \right).$$

Його розв’язок вдається представити у вигляді:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{(d / d_0)^{\alpha_0}}{1 - \left( 1 - (d / d_0)^{\alpha_0} \right) \cdot \rho_0 / \rho_{tr}}, \quad \alpha_0 = 3 \sqrt{\frac{4 \bar{u}}{3 \tau} \frac{1}{k_1 + k_2}}. \quad (9)$$

де  $d_0, \rho_0$  – початкові значення діаметру і густини частинки. Тут коефіцієнт  $\alpha_0$  визначається через величину звивистості пор, температуру частинки, а також кінетичними параметрами хімічного реагування. Особливістю отриманої залежності є те, що  $\alpha_0$  в цьому випадку не залежить від питомої поверхні пор.

В припущенні тільки молекулярної дифузії всередині пор  $D_{eff} \approx D_g$  маємо:

$$D_v = \frac{\chi}{\tau} D_g, \quad D_g = D_{g0} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{n+1} \frac{P_0}{P},$$

Залежність питомої поверхні пор від пористості частинки [12]:

$$F_v = F_{v0} \frac{\chi(1-\chi)}{\chi_0(1-\chi_0)},$$

де  $F_{v0}$  і  $\chi_0$  – початкова питома поверхня пор і пористість.

В результаті рівняння (4) набуває вигляду:

$$\frac{d}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial d} = \alpha_1 \left( 1 - \frac{\rho}{\rho_{tr}} \right) \sqrt{\frac{\rho}{\rho_{tr}}}, \quad \alpha_1 = 3 \sqrt{\frac{D_g F_{v0}}{\chi_0 (1 - \chi_0) \tau (k_1 + k_2)}}. \quad (10)$$

Його розв'язок

$$\left( \frac{d}{d_0} \right)^{\alpha_1} = \frac{(1 + \sqrt{\rho / \rho_{tr}})(1 - \sqrt{\rho_0 / \rho_{tr}})}{(1 + \sqrt{\rho_0 / \rho_{tr}})(1 - \sqrt{\rho / \rho_{tr}})} \cdot \exp \left( 2 \sqrt{\frac{\rho_{tr}}{\rho_0}} - 2 \sqrt{\frac{\rho_{tr}}{\rho}} \right). \quad (11)$$

В цьому випадку коефіцієнт  $\alpha_1$  залежить явно від питомої поверхні пор.

Для застосування кнудсенівської дифузії необхідне виконання умови для числа Кнудсена  $Kn = l_p / d_p \gg 1$ . Якщо врахувати температурну залежність довжини вільного пробігу  $l_p = l_{p0} T / T_0$  то, наприклад, при температурі частинки 1500 К маємо  $l_p = 0.35$  мкм. Згідно (8) режим кнудсенівської дифузії може виконуватися для значень  $F_v > F_{v.k} = 10^7$  м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>.

В роботах [2,3,5,6] приймається саме дифузія Кнудсена всередині пор, опираючись на доволі високі значення питомої поверхні пор та малі значення середнього радіусу пор. Однак не доводиться чи дійсно реалізуються всі прийняті припущення.

**2. Аналіз результатів.** Значення питомої поверхні пор одиниці об'єму  $F_v = \rho F_m$  чи маси  $F_m$  коксу доволі різні і зазвичай визначаються методами ВЕТ (Брунер, Еммет та Теллер), ртутної порометрії чи D-R(Дубинін, Радущкевич). Так для електродного вугілля з густиною  $\rho = 1600 \div 1700$  кг/м<sup>3</sup> вказано 850 м<sup>2</sup>/кг [12]. Для американського вугілля з густиною  $\rho = 900 \div 1400$  кг/м<sup>3</sup> ( $\rho_{tr} = 1300 \div 1600$  кг/м<sup>3</sup>) питома поверхня пор 100 ÷ 400 м<sup>2</sup>/кг [11]. Для нафтового вугілля маємо 2·10<sup>3</sup> м<sup>2</sup>/кг, доменного коксу менше 0.1·10<sup>3</sup> м<sup>2</sup>/кг, деревного вугілля – 16.7·10<sup>3</sup> м<sup>2</sup>/кг [13].

Радіус пор, як видно з (8) обернено пропорційний питомій поверхні пор. Прийнято [11, 14], радіус макропор  $r_p > 0.5 \cdot 10^3$  Å, а відповідна їм питома поверхня 0.5-2·10<sup>3</sup> м<sup>2</sup>/кг. Радіус перехідних пор  $8 < r_p < 0.5 \cdot 10^3$  Å, а питома їх поверхня до 70·10<sup>3</sup> м<sup>2</sup>/кг. Мікропори мають розмір  $r_p < 8$  Å і питома їх поверхня мікропор 6 – 17 10<sup>5</sup> м<sup>2</sup>/кг.

Отже, параметром, який визначає характер дифузії через порівняння радіусу пор і довжини вільного пробігу молекул (число Кнудсена), є питома поверхня пор. Тому в подальшому для кожного виду коксу знаходилася питома поверхня пор  $F_{v0}$ , при якій графічно розв'язок загальної задачі (4), (5), (7) ізотермічного вигорання частинки коксу методом Коші [4] узгоджувався з емпіричною залежністю (1).

В табл. 1 приведені вихідні та розрахункові дані для ряду частинок різних коксів [15-20]. Відмінністю результатів цих досліджень серед великої кількості аналогічних даних, які узагальнюються в роботах [2, 3], є наявність залежностей типу (1) без використання насипної густини для вугільного пилу. А, як відомо, ця густина значно відрізняється від середньої густини частинок. В основ-



Табл. 1. Параметри коксів на отримані значення показників степеня

|   | Xieu<br>[15]    | Young<br>[16]  | Waters<br>[17] | Wall<br>[18]   | Smith<br>[19]  | Monson<br>[20]  | Szekely<br>[21] |
|---|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| $\rho_0$ , кг/м <sup>3</sup>                    | 650             | 1750           | 470            | 1300           | 1400           | 650             | 1120            |
| $d_0$ , мкм                                     | 60              | 85             | 140            | 100            | 85             | 70              | 735             |
| $T$ , К   | 1700            | 1700           | 1800           | 1900           | 2000           | 1900            | 1700            |
| $\rho_{tr}$ , кг/м <sup>3</sup>                 | 1600            | 2250           | 1600           | 1600           | 2250           | 1600            | 1820            |
| $E$ , кДж/моль                                  | 80              | 125            | 84             | 130            | 83             | 252             | 120             |
| $Se_{v0}$                                       | 6.2             | 2.2            | 4.6            | 4.8            | 1.4            | 1.9             | 38.4            |
| $D_{eff}/D_g$                                   | 0.89            | 0.97           | 0.99           | 0.95           | 0.97           | 0.87            | 0.92            |
| $F_{v0}$ (расч), м <sup>2</sup> /м <sup>3</sup> | $25 \cdot 10^4$ | $2 \cdot 10^4$ | $3 \cdot 10^4$ | $3 \cdot 10^4$ | $4 \cdot 10^3$ | $25 \cdot 10^4$ | $12 \cdot 10^4$ |
| $F_{m0}$ (расч), м <sup>2</sup> /кг             | 384             | 11             | 64             | 23             | 2.8            | 384             | 107             |
| $\alpha$ (експ)                                 | 3               | 0.67           | 1.0            | 1.0            | 0.125          | 5.6             | 4.0             |
| $\alpha_0$ (апрок)                              | 4.5             | 2.5            | 1.25           | 3.5            | 0.35           | 8               | 8.0             |
| $\alpha_1$ (апрок)                              | 9.0             | 2.8            | 2.9            | 4.0            | 0.43           | 14              | 11.0            |
| $\alpha_1$ (расч)по (10)                        | 10.2            | 6.0            | 3.6            | 5.7            | 1.4            | 38.6            | 11.9            |

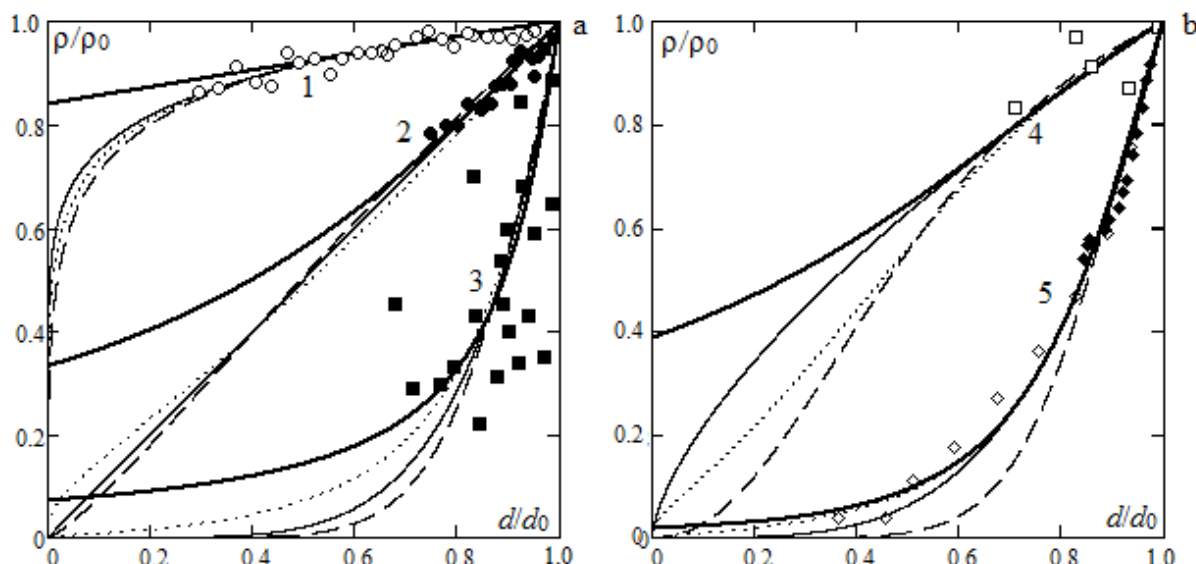


Рис. 1. Залежності густини частинки коксу від її діаметру при її горінні: 1)  $\circ$ , Smith [19], 2)  $\bullet$ , Waters [17], 3)  $\blacksquare$ , Monson [20], 4)  $\square$ , Young [16], 5)  $\blacklozenge, \blacklozenge$ , Szekely [21]. Розрахункові залежності:  $\text{—}$  – розв'язок (4), (5), (7);  $\text{---}$  – (1),  $\text{- - -}$  – (9),  $\text{\cdots}$  – (11).

ному результати представлені при високих температурах (1200 – 2200 К) і для дрібних частинок (від 10 до 100 мкм).

Для визначення кінетичних констант хімічних реакцій (I) та (II) використовуємо зв'язок енергії активації та перед експонентного множника для різних реакцій ( $k_* = 100$  м/с і  $T_* = 2600$  К)[10]:

$$k_i = k_{0i} \exp(-E_i/RT), \quad k_{0i} = k_* \exp(E_i/RT_*), \quad E_2 = 1.1E_1, \quad i = 1, 2.$$

Звертає увагу (табл. 1), що підібрані значення питомої поверхні пор  $F_{v0}$  значно менші за  $F_{v,k}$ . Це говорить про переважання об'ємної дифузії в порах, що додатково показує і близькість відношення  $D_{eff}/D_g$  до одиниці.

Отримані значення питомої поверхні пор в цілому на 1-3 порядки менші, ніж отримані методами ВЕТ чи D-R. Це можна пояснити тим, що при горінні

частинки коксу кисень не встигає проникнути всередину перехідних і мікропор. Таким чином задіяною залишається лише частина всієї поверхні пор і безпосередньо біля зовнішньої поверхні. Тому отримані значення питомої поверхні пор можна вважати ефективними.

Експериментальні дані (рис.1) можна описати залежностями (9) та (11), для яких коефіцієнти  $\alpha_0$  та  $\alpha_1$  приведені в табл.1. Кожна з них отримана в припущенні дифузії Кнудсена чи об'ємної дифузії кисню в порах. Однак, другою умовою їх використання є виконання  $Se_v > 5$ .

З табл. 1 видно, що для частинок вугільного пилу діаметром до 150 мкм переважно  $1 < Se_v < 5$ . Це в принципі ставить питання в можливість застосовувати для опису результатів експерименту залежності (9) та (11). Однак, при значеннях  $Se_v$ , близьких до 5, розрахунок коефіцієнту  $\alpha_1$  по формулі (10) дав задовільно узгодження. Це дає можливість вирішувати обернену задачу: визначити питому поверхню пор по коефіцієнту  $\alpha_1$  [4].

Для більш великих частинок, наприклад агломератів частинок пилу [21], величина  $Se_v > 5$  і цей підхід справедливий.

**Висновки.** В результаті порівняння емпіричних і теоретичних залежностей густини від діаметру частинки коксів при її горінні, а також чисельних розрахунків, показано, що всередині пор відбувається переважно об'ємна дифузія. Кисень не встигає потрапляти всередину перехідних і мікропор. Для певної області горіння (високе значення внутрішнього дифузійно-кінетичного відношення  $Se_v > 5$ ) отриманий вираз, що описує аналітично зв'язок між густиною і діаметром частинки в припущенні молекулярної дифузії кисню всередині пор частинок коксу. Однак, для частинок вугільного пилу діаметром менше 150 мкм при їх горінні значення  $Se_v$  можуть бути менші за 5.

По визначеному показнику степеня в отриманій залежності можна визначити значення ефективної питомої поверхні пор коксу вугілля.

#### Література:

1. *E. Marek, K. Stańczyk* Case studies investigating single coal particle ignition and combustion// *Journal of Sustainable Mining*. – Vol. 12 (2013), No. 3, pp. 17–31
2. *Ulrich Kleinhans, Stefan Halama, Hartmut Spliethoff* // *Fuel Processing Technology*. – 2017. – Vol. 171. – P. 361-373.
3. *Essenhigh R. H.* Influence of initial particle density on the reaction mode of porous carbon particles // *Combustion and flame*. – 1994. – Vol. 99. – P. 269-279.
4. *Черненко О.С., Калінчак В.В., Батуріна А.П.* Оцінка поруватості частинки коксу вугілля по даним її вигорання // *Український фізичний журнал*. – 2020. (в друку).
5. *Liqiang Ma* Combustion and gasification of chars in oxygen and carbon dioxide at elevated pressure // dissertation for the degree of doctor of philosophy. – 2006. // [researchgate.net/publication/35884451](https://www.researchgate.net/publication/35884451).
6. *Essenhigh R.H.* An integration path for the carbon-oxygen reaction with internal reaction // *Symposium (International) on Combustion*. – 1989. – Vol. 22 (1) . – P.

- 89–96.
7. *Field M.A.* Measurements of the effect of rank on combustion rates of pulverized coal // *Combust. Flame.* – 1970. – Vol. 14 (2). – P. 237–248.
  8. *Черненко А.С.* Зажигание и горение частиц древесного угля в холодных азотно-кислородных смесях комнатной температуры. Часть I. Экспериментальные исследования // *Физика аеродисперсных систем.* – 2014. – № 51. – С. 67-72.
  9. *Kalinchak V. V., Chernenko A. S. and Korchagina M. N.* Modified constant of combustion of porous coal particles // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics.* – 2019. – Vol. 92, №. 1, January
  10. Основы практической теории горения // под. ред. *В.В. Померанцева.* – Энергоатомиздат. Ленинградское отд-ние, 1986. – 312 с.
  11. *Laurendeal N.M.* Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion // *Progress in Energy and Combustion Science.* –1978. – Volume 4, Issue 4. – P. 221-270.
  12. *Головина Е. С.* Высокотемпературное горение и газификация углерода. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 176 с.
  13. *Ульева Г.А.* Исследование физико-химических свойств специальных видов кокса и его применение для выплавки высококремнистых сплавов // автореф. дисс. канд. техн. наук. 2013, Екатеринбург. – 24 с.
  14. *Дубинин М. М.* Адсорбция и пористость. – М., ВАХЗ: 1972. – 128 с.
  15. *Xieu D. V., Masuda T., Cogoli G., Essenhigh, R. H.* A mathematical model of a one-dimensional char flame: a comparison of theory and experiment // *Proc. 18th. Symp. (Internat.) on Combustion* // Comb. Institute, Pitts. PA., 1981. – P. 1461-1468.
  16. *Young B. C., Smith I. W.* The kinetics of combustion of petroleum coke particles at 1000 to 1800 K: the reaction order // *Proc. 18th. Symp. (Internat.) on Combustion* // Comb. institute, Pitts. PA., 1981. – P. 1249-1254.
  17. *Bartholomew J. Waters, Robert G. Squires and Normand M. Laurendeau* Evidence for formation of CO<sub>2</sub> in the vicinity of burning pulverized carbon particles // *Combustion and Flame.* – V. 74. – 1988. – P: 91-106.
  18. *Wall T. F., Tate A. G., Bailey J. G., Jeness L. G., Mitchell R. E., Hurt R. H.* The temperature, burning rates and char character of pulverised coal particles prepared from maceral concentrates // *Proc. 24nd. Symp. (Internat.) on Combustion* // Comb. Institute, Pitts. PA., 1992. – P. 1207-1214
  19. *Smith I.W.* The combustion rates of coal chars // *Symp. Combust.* 1982. – Vol. 19(1) – P. 1045–1065
  20. *Monson C. R., Germane G. J., Blackham A. U., Douglas Smoot L.* Char oxidation at elevated pressures // *Combustion and Flame.* – 1995. – Vol. 100(4). – P.669–683.
  21. *Szekely G. A., Turns S. R., Faeth G. M.* Effects of carbon-black properties on combustion of carbon-black slurry agglomerates // *Combustion and Flame.* – 1984. – Vol. 58. – P. 31-43.

**Черненко А.С., Калинин В.В., Батурина А.П.**  
**Особенности выгорания пористых частиц кокса угля**

**АННОТАЦИЯ**

*Проводится сравнение эмпирических и теоретических зависимостей плотности частицы кокса от её диаметра при её горении. В отличие от устоявшихся представлений, что внутри частицы в порах кислород диффундирует преимущественно кнудсеновской диффузией, при сравнении с численными расчетами показано, что внутри пор должна происходить преимущественно объемная диффузия. Кислород не успевает попадать внутрь переходных и микропор. Для определенной области горения (высокое значение внутреннего диффузионно-кинетического отношения  $Se_v > 5$ ) получено аналитическое выражение, описывающее связь между плотностью и диаметром частицы в предположении молекулярной диффузии кислорода внутри пор частиц кокса. Показано, что при горении частиц угольной пыли с диаметром менее 150 мкм значение  $Se_v$  могут быть меньше 5.*

*По определенному показателю степени в полученной зависимости можно определить значение эффективной удельной поверхности пор кокса угля.*

**Ключевые слова:** частица кокса, горения, плотность, диаметр, удельная поверхность пор

**Chernenko A.S., Kalinchak V.V., Baturina A.P**  
**Features of burning's porous coal coke particles**

**SUMMARY**

*A comparison of empirical and theoretical dependences of coke particle density on the diameter during its combustion is carried out. In contrast to the established notions that oxygen diffuses inside the particle in the pores mainly by Knudsen diffusion, in comparison with numerical calculations it is shown that mainly bulk diffusion should occur inside the pores. Oxygen does not have time to get inside the transients and micropores. For a certain combustion region (high value of the internal diffusion-kinetic ratio  $Se_v > 5$ ), an analytical expression is obtained that describes the relationship between density and particle diameter under the assumption of molecular diffusion of oxygen within the pores of coke particles. It is shown that when burning particles of coal dust with a diameter of less than 150  $\mu\text{m}$ , the values of  $Se_v$  could be less than 5.*

*According to a certain degree in the obtained dependence, you can determine the value of the effective specific surface area of the coke pores.*

**Key words:** coke particle, combustion, density, diameter, specific pores surface area.

---

## ГАЗОДИНАМІКА

---

УДК 539.328

*Khetselius O.Yu., Glushkov A.V., Stepanenko S.N.,  
Sofronkov A.N., Svinarenko A.A., Ignatenko A.V.*

*Odessa State Environmental University, Odessa*

*E-mail: [ignatenkoav13@gmail.com](mailto:ignatenkoav13@gmail.com)*

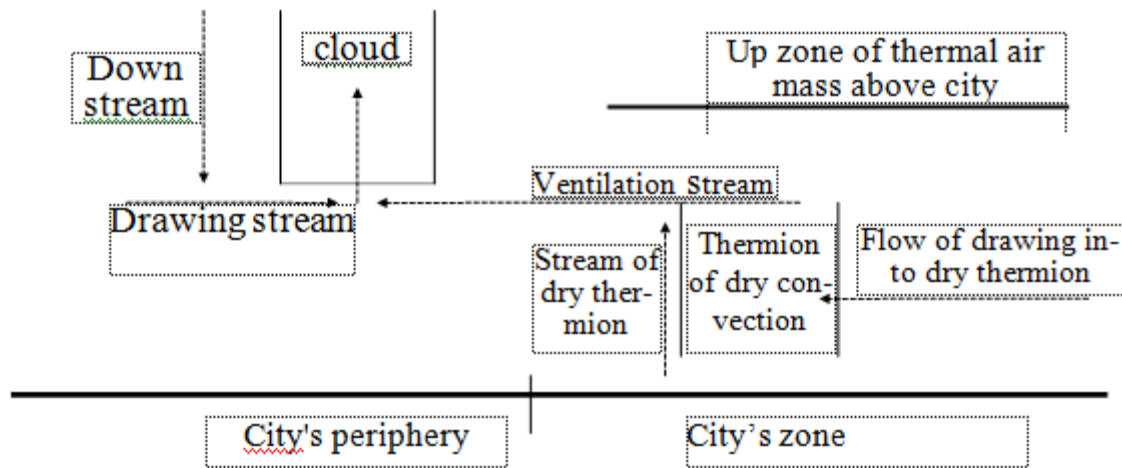
### **New theoretical approach to dynamics of heat-mass-transfer, thermal turbulence and air ventilation in atmosphere of an industrial city**

*We have developed a new theoretical approach to dynamics of heat-mass-transfer, thermal turbulence and air ventilation in atmosphere of an industrial city, including an improved theory of atmospheric circulation in combination with the hydrodynamic model (with correct account of turbulence in atmosphere of the urban area) and theory of a complex geophysical field is applied to the simulation of heat and air transfer in atmosphere of industrial region. To determine a spectrum of thermal turbulence of an industrial city's zone, the modified approximation of "shallow water" is used. In contrast to the standard difference methods of their solution, we use the spectral expansion algorithm. For calculating air circulation in an industrial city's periphery we use theory of a plane complex geophysical field. Equating the speed components determined in the shallow water model and plane complex geophysical field model, one can find spectral matching between the wave numbers that define the functional elements in the Fourier-Bessel series with source element of a plane field theory.*

**Key words:** *heat-mass-transfer, thermal turbulence, city's atmosphere*

**Introduction.** One of the most actual and important problems of the modern physics of aerodispersed systems, atmospheric and climate systems is study of an energy-, heat-, mass-transfer in natural continuous environments such as atmosphere or other geospheres. The most of different simplified approaches that allow to estimate the temporal and spatial structure of air ventilation in an atmosphere, significantly use as the simple molecular diffusion models as system of regression equations [1-14]. Disadvantages of these approaches are well known and became very critical if the atmosphere contains elements of convective instability. In our previous papers [7, 15-18] we have developed an advanced approach to the simulation of heat and air ventilation in atmosphere of an industrial region (so called local scale atmospheric circulation complex-field (LACCF) approach). The approach includes an improved theory of atmospheric circulation in combination with the hydrodynamic forecast model (with quantitatively correct account of turbulence in the atmosphere at local scales) and the Arakawa-Schubert model of cloud convection. Here we present a new theoretical approach to dynamics of heat-mass-transfer, thermal turbulence (as in a heat island zone as in a city's periphery) and air ventilation in atmosphere of an industrial city.

**Spectrum of thermal turbulence of an industrial city's zone.** The modified approximation of "shallow water" is used, but, in contrast to the standard difference



**Figure 1.** Flowchart of air mass transfer between the city and its periphery

methods of solution, in further we will use the spectral expansion algorithm [7, 15]. The necessary solution, for example, for the  $v_x - iv_y$  component for the city's heat island has the form of expansion into series on the Bessel functions. As usually, we attribute the movement to the polar coordinates  $(r, \theta)$  in the area located within the zone of action of the thermal "cap" (or "heat island") of the city [7]. Flowchart of the ventilation over the urban region territory by air flows in a presence of the cloud's convection is presented in Figure 1 and explains the key physical processes [16].

The system of equations of motion is as follows [7]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} - 2\omega v + g \frac{\partial \zeta}{\partial r} &= 0, \\ \frac{\partial v}{\partial t} - 2\omega u + \frac{g}{r} \frac{\partial \zeta}{\partial \theta} &= 0, \\ \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial \theta} + \frac{u}{r} \frac{\partial w}{\partial z} &= 0, \\ w &= \frac{\partial \zeta}{\partial t}. \end{aligned} \quad (1)$$

(where  $u, v, w$  – components of wind speed,  $\omega$  – angular velocity of rotation of the circulation ring around the city heat island;  $g$  is acceleration of gravity,  $\zeta$  is free surface level of the shallow water equations (1)) with boundary conditions:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} \Big|_{z=0} = u \frac{\partial H}{\partial r} + \frac{v}{r} \frac{\partial H}{\partial \theta} \quad (2a)$$

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} \Big|_{z=\bar{H}} = \frac{1}{gp} \frac{\partial P}{\partial t} - \int_0^{\bar{H}} \left[ \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial \theta} + \frac{u}{r} \right] dz + u \frac{\partial \zeta}{\partial r} + \frac{v}{r} \frac{\partial \zeta}{\partial \theta}, \quad (2b)$$

where  $P$  – is the atmospheric pressure,  $H$  – height of the thermal head or free level.

Lateral boundary condition:  $\zeta|_{r=1} = 0$  corresponds to the absence of disturbances at the boundary of the circulation ring. In a single-layer fluid approximation:

$$\frac{\partial \omega}{\partial z} \approx \frac{\frac{\partial \zeta}{\partial t} \Big|_{z=\bar{H}} - \frac{\partial \zeta}{\partial t} \Big|_{z=0}}{H}. \quad (3)$$

Equation (2) can be rewritten as follows:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} = \frac{1}{gp} \frac{\partial P}{\partial t} - \int_0^{\bar{H}} \left[ \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial \theta} + \frac{u}{r} \right] dz + u \frac{\partial \zeta}{\partial r} + \frac{v}{r} \frac{\partial \zeta}{\partial \theta} - \left[ u \frac{\partial H}{\partial r} + \frac{v}{r} \frac{\partial H}{\partial \theta} \right]. \quad (4)$$

Equation (1) are transformed into independent ones with respect to  $u$  and  $v$ :

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial t^2} + 4\omega^2 \right) u = -g \frac{\partial^2 \zeta}{\partial r \partial t} - 2\omega g \frac{\partial \zeta}{r \partial \theta}, \quad (5a)$$

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial t^2} + 4\omega^2 \right) v = 2\omega g \frac{\partial \zeta}{\partial r} - g \frac{\partial^2 \zeta}{r \partial \theta \partial t}. \quad (5b)$$

Applying the operator  $\left( \frac{\partial^2}{\partial t^2} + 4\omega^2 \right)$  to equation (5), and excluding  $u$  and  $v$ , taking into account advection, we obtain a nonlinear differential equation with respect to  $\zeta$ :

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial^2}{\partial t^2} + 4\omega^2 \right) \frac{\partial \zeta}{\partial t} = & g\bar{H} \left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right] \frac{\partial \zeta}{\partial t} + \left( \frac{\partial^2}{\partial t^2} + 4\omega^2 \right) \times \\ & \times \left\{ -\frac{1}{gp} \frac{\partial P}{\partial t} - \int_0^{\bar{H}} \left[ \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial \theta} + \frac{u}{r} \right] dz + u \frac{\partial \zeta}{\partial r} + \frac{v}{r} \frac{\partial \zeta}{\partial \theta} - \left[ u \frac{\partial H}{\partial r} + \frac{v}{r} \frac{\partial H}{\partial \theta} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (6)$$

Here:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -u \frac{\partial P}{\partial r} - \frac{v}{r} \frac{\partial P}{\partial \theta} + \frac{C_p}{C_v} RT \frac{\partial p}{\partial z}$$

where  $T$  and  $\frac{\partial P}{\partial t}$  set the temperature and baroclinic modes. The solution of equation (6) is divided into the solution of a homogeneous differential equation:

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial t^2} + 4\omega^2 \right) \frac{\partial \zeta}{\partial t} - g\bar{H} \left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right] \frac{\partial \zeta}{\partial t} = 0. \quad (7)$$

and further determination of a total solution in the form as a superposition of particular solutions of the equation (7). The natural definition of particular solution is as follows:  $\zeta = \zeta'(r) \cos(m\theta - \sigma t)$ . Its substitution to Eq.(7) allows to obtain:

$$\frac{\partial^2 \zeta'}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \zeta'}{\partial r} + \left( x^2 - \frac{m^2}{2} \right) \zeta' = 0 \quad (8)$$

where

$$x^2 = \frac{\sigma^2 - 4\omega^2}{H}. \quad (9)$$

Equation (8) coincides with the Bessel equation and, as it is known, its own solutions will also be the Bessel functions:  $\zeta'(r) = J_m(xr)$ . The total solution can be presented as follows:

$$\zeta(r, \theta, t) = \sum_{m=0}^M \sum_{n=0}^M \left( A_{m,n} \cos m\theta \cos \sigma_{m,n} t + B_{m,n} \sin m\theta \sin \sigma_{m,n} t \right) J_m(\lambda_{m,n} r), \quad (10)$$

where  $\lambda_{m,n}$  is “n” root of the function  $J_m(r)$ . It is known that it is directly related to frequency  $\sigma_{m,n}$  if  $x$  in a particular solution is identified with  $\lambda_{m,n}$  in a complete solution. The constants  $A_{m,n}$ ,  $B_{m,n}$  are then determined either from the initial level for  $t = 0$  for the function  $\zeta$ , which in this case is a solution of the homogeneous equation (7), or according to the method of solving the inhomogeneous equation (6), but without satisfying, in the general case, the initial condition [19]. The series (10) is simultaneously the Fourier-Bessel series for the function  $\zeta(r, \theta)$ . Further, one can easily get:

$$\begin{aligned} u &= \sum_{m=0}^R \sum_{n=0}^R \left[ \frac{g}{\sigma_{m,n}^2 - 4\omega^2} \left( \sigma_{m,n} \frac{dJ_n(\lambda_{m,n} r)}{dr} - \frac{2m\omega J_n(\lambda_{m,n} r)}{r} \right) \times \right. \\ &\quad \left. \times \left( A_{m,n} \sin m\theta \cos \sigma_{m,n} t + B_{m,n} \cos m\theta \sin \sigma_{m,n} t \right) \right]; \\ v &= \sum_{m=0}^R \sum_{n=0}^R \left[ \frac{g}{\sigma_{m,n}^2 - 4\omega^2} \left( -2\omega \frac{dJ_n(\lambda_{m,n} r)}{dr} + \frac{m\sigma_{m,n} J_n(\lambda_{m,n} r)}{r} \right) \times \right. \\ &\quad \left. \times \left( A_{m,n} \cos m\theta \cos \sigma_{m,n} t + B_{m,n} \sin m\theta \sin \sigma_{m,n} t \right) \right]. \end{aligned} \quad (11)$$

The initial function of the thermal relief of an industrial city and the fields associated with it are determined by the following Fourier-Bessel series:

$$F(r, \theta) = \sum_{m=0}^M \sum_{n=0}^M \left( C_{m,n} \cos m\theta \cos \sigma_{m,n} t_j + D_{m,n} \sin m\theta \sin \sigma_{m,n} t_j \right) J_m(\lambda_{m,n} r), \quad (12)$$

$$C_{m,n} = \frac{2 \cos \sigma_{m,n} t_j}{\pi J_m^2(\lambda_{m,n})} \int_0^1 \int_0^{2\pi} F(\theta, r) \cos m\theta J_m(\lambda_{m,n} r) r d\theta dr, \quad (13)$$

$$D_{m,n} = \frac{2 \cos \sigma_{m,n} t_j}{\pi J_m^2(\lambda_{m,n})} \int_0^1 \int_0^{2\pi} F(\theta, r) \sin m\theta J_m(\lambda_{m,n} r) r d\theta dr. \quad (14)$$

It is interesting to note that further, for example, the diffusion of impurities in atmosphere of industrial city inside the city’s heat island from some point sources is read by the method of simple advection according to the values of the velocity projection calculated by formulas (11). One could also directly use the equation of molecular (wave) diffusion. The vertical rise of the impurity is calculated by the formula (2b).

**Application of the theory of a plane complex field for calculating air circulation in an industrial city’s periphery.** Within the new geophysical approach [16-18], an air flux speed over a city’s periphery in a case of convective instability can be found by method of plane complex field theory (in analogy with the Karman vortices chain model) [6,19]:



$$v_x - iv_y = \frac{df}{d\zeta} = \frac{\Gamma}{2\pi i} \left\{ \frac{1}{\zeta - \zeta_0} + \sum_{k=1}^{\infty} \left( \frac{1}{\zeta - \zeta_0 - kl} + \frac{1}{\zeta - \zeta_0 + kl} \right) \right\} + \frac{d}{d\zeta} \left[ \sum_{k=1}^n \Gamma_k \ln(\zeta - b_k) \right]. \quad (15)$$

Here  $\Gamma_k$  – circulation on the vortex elements, created by clouds,  $b_k$  – co-ordinates of these elements,  $\Gamma$  – circulation on the standard Karman chain vortices of,  $l$  – distance between standard vortices of the Karman chain,  $\zeta$  - co-ordinate of the convective perturbations line (or front divider) centre,  $\zeta_0 - kl$  – co-ordinate of beginning of the convective perturbation line,  $\zeta_0 + kl$  – co-ordinate of end of this line. The indicated parameters are the input model ones and explained in details in Ref. [7].

Naturally, we further assume that possible convective disturbances on the periphery of an industrial city approach it in the form of convective ridges. The required ridges of cloudiness can be set in the problem in the field of the velocity of vertical currents and associated currents of involvement by formula (15). The model stability of a front segment or a convective line in the general dynamics of the atmosphere can be formulated by combining solution (11) with the formula of the theory of a plane complex field (15):

$$\begin{aligned} & \sum_{m=0}^R \sum_{n=0}^R \left[ \frac{g}{\sigma_{m,n}^2 - 4\omega^2} \left( \sigma_{m,n} \frac{dJ_n(\lambda_{m,n} r')}{dr} - \frac{2m\omega J_n(\lambda_{m,n} r')}{r} \right) (A_{m,n} \sin m\theta' \cos \sigma_{m,n} t + B_{m,n} \cos m\theta' \sin \sigma_{m,n} t) \right] - \\ & i \sum_{m=0}^R \sum_{n=0}^R \left[ \frac{g}{\sigma_{m,n}^2 - 4\omega^2} \left( -2\omega \frac{dJ_n(\lambda_{m,n} r')}{dr} + \frac{m\sigma_{m,n} J_n(\lambda_{m,n} r')}{r} \right) (A_{m,n} \cos m\theta' \cos \sigma_{m,n} t + B_{m,n} \sin m\theta' \sin \sigma_{m,n} t) \right] = \\ & = \frac{\Gamma}{2\pi i} \left\{ \frac{1}{\zeta - \zeta_0} + \sum_{k=1}^{\infty} \left( \frac{1}{\zeta - \zeta_0 - kl} + \frac{1}{\zeta - \zeta_0 + kl} \right) \right\} + \frac{d}{d\zeta} \left[ \sum_{k=1}^n \Gamma_k \ln(\zeta - b_k) \right] + \\ & + \frac{C_m}{(z - a_m)^m} + \frac{C_{m-1}}{(z - a_{m-1})^{m-1}} + \dots + \frac{C_1}{z - a_1}. \end{aligned} \quad (16)$$

Here the coordinates  $r', \theta'$  are located in the zone of action of the functional ensemble of the front or the line of convective instability; the coordinates  $a_m, a_{m-1}, \dots, a_1$ , "contouring" the said section of the frontal section include the coordinates  $r', \theta'$  in the immediate vicinity. The consistency of the coefficients  $A_{m,n}, B_{m,n}$  with the similarity coefficients  $\sigma_m, \sigma_{m-1}, \dots, \sigma_1$  of the Laurent series in a certain neighborhood with nearby coordinate points  $a_m, a_{m-1}, \dots, a_1$  determines the stability at the time point of the physical process specified by the complex velocity potential in the process of thermal circulation at the boundary of the city's thermal ring with the general solution of the thermal circulation model given by series (2). The area of solution of the problem (1) – (2) in this case belongs to the line of maximum speeds in the zone of the thermal circulation ring of the city. The multipole coefficients  $\sigma_m, \sigma_{m-1}, \dots, \sigma_1$  specify the total contribution of focal convection beyond the lines of convective perturbations. Next, one could find the spectral agreement between the wave numbers that define the functional element in the Fourier-Bessel series with the element source of the theory of a plane field:

$$\frac{g}{\sigma_{M,N}^2 - 4\omega^2} \left( \sigma_{M,N} \frac{dJ_N(\lambda_{M,N} r')}{dr} - \frac{2M\omega J_N(\lambda_{M,N} r')}{r} \right) \exp[i(M\theta' - \sigma_{M,N} t)] (A_{N,M} + iB_{N,M}) -$$

$$\begin{aligned}
 & -i \frac{g}{\sigma_{M,N}^2 - 4\omega^2} \left( -2\omega \frac{dJ_N(\lambda_{M,N}r')}{dr} + \frac{M\sigma_{M,N}J_N(\lambda_{M,N}r')}{r} \right) \exp[i(M\theta' + \sigma_{M,N}t)] \times \\
 & \times (A_{N,M} + iB_{N,M}) = \frac{\Gamma}{2\pi i} \left\{ \frac{1}{\zeta - \zeta_0} + \left( \frac{1}{\zeta - \zeta_0 - kl} + \frac{1}{\zeta - \zeta_0 + kl} \right) \right\} + \frac{d}{d\zeta} [\Gamma_k \ln(\zeta - b_k)] + \frac{C_1}{z - a_1};
 \end{aligned} \tag{17}$$

In this case, the linearity of the circulation model is actually used. Further one can write:

$$\begin{aligned}
 C_1 = & \frac{1}{2\pi i} \oint_0 \frac{1}{(z - a_1)^2} \left\{ \frac{g}{\sigma_{M,N}^2 - 4\omega^2} \left( \sigma_{M,N} \frac{dJ_N(\lambda_{M,N}r')}{dr} - \frac{2M\omega J_N(\lambda_{M,N}r')}{r} \right) \times \right. \\
 & \times \exp[i(M\theta' - \sigma_{M,N}t)] (A_{N,M} + iB_{N,M}) - \\
 & -i \frac{g}{\sigma_{M,N}^2 - 4\omega^2} \left( -2\omega \frac{dJ_N(\lambda_{M,N}r')}{dr} + \frac{M\sigma_{M,N}J_N(\lambda_{M,N}r')}{r} \right) \exp[i(M\theta' + \sigma_{M,N}t)] \times \\
 & \times (A_{N,M} + iB_{N,M}) - \frac{\Gamma}{2\pi i} \left\{ \frac{1}{\zeta - \zeta_0} + \left( \frac{1}{\zeta - \zeta_0 - kl} + \frac{1}{\zeta - \zeta_0 + kl} \right) \right\} + \frac{d}{d\zeta} [\Gamma_k \ln(\zeta - b_k)] \Big\} d\zeta;
 \end{aligned} \tag{18}$$

Here  $M, N$  are the wave numbers of the two-dimensional harmonic:  $e^{i(m\phi + \sigma_{n,m}t)} J_n(\lambda_{m,n}r')$ , which best approximates the functional field of the dipole in the circle of convergence of the Taylor series. As a result, the spectrum in the Fourier-Bessel series is consistent with the source with weight  $C_1$ . Of course, here we are talking about coordinate wise matching of the spectral mode with a source in a small subdomain of the total solution. In other subareas, the desired solution may be inconsistent. Nevertheless, it is possible to achieve fairly good agreement across the formula (17) with the coefficients  $\sigma_m, \sigma_{m-1}, \dots, \sigma_1$  and spectral modes:  $A_{m,n}, B_{m,n}$ . Thus, in fact, the problem is not solved at a specific point, but on average along the convergence ring of the Laurent series. Coordinates  $r', \theta'$  are recalculated when calculating into a coordinate  $\zeta$  on a complex plane. An additional way to clarify the stability of the front section or the line of convective disturbance in the field of action of the thermal circulation of the city is based on the formula (theory of complex variable functions):

$$f(z) = -\frac{1}{2\pi i} \oint_0 \frac{f(\zeta)d\zeta}{\zeta - z} = \frac{C_{-1}}{z - a} + \frac{C_{-2}}{(z - a)^2} + \dots + \frac{C_{-n}}{(z - a)^n} + \dots \tag{19}$$

Here, obviously, the Laurent series with convergence in the ring in the neighborhood of the point  $(a)$  is already applied. Further, we can represent the vortex chain formula in the form of successive vortex sources in the field of the complex velocity potential  $\omega$  in the complex plane with the coordinate  $z$  :

$$\frac{d\omega}{dz} = \frac{\Gamma}{2\pi i} \left\{ \ln\left[\frac{z - z_0}{l}\right] + \sum_{k=1}^{\infty} \left[ \ln\left(\frac{z - z_k}{-lk}\right) + \ln\left(\frac{z - z_{-k}}{lk}\right) \right] \right\} + const. \tag{20}$$

Here  $l$  is the distance between the vortices in the Karman chain;  $z_0, z_2, \dots, z_k$  are the complex coordinates of the centers of the vortices, the coordinates  $z_{-k}$  were introduced by Karman, but can be eliminated in relation to atmospheric disturbances if

the coordinate  $z_0$  coincides with a certain center of intense convection of the intramass manifestation:  $\Gamma = \Omega\sigma$  – circulation along the contour of an individual element of the vortex chain, where  $\Omega$  is a projection of the vortex element onto the normal to the surface of a certain section separating the zone of intramass convection from the rest of the solution area;  $\sigma$  is the area of the normal section of the elementary vortex in the chain. Specific model applications of the presented approach will be considered in subsequent works. It is interesting to remind that the processes in the thermal "cap" or heat island zone can be defined by analogy with the known soliton of fogging as a "locale", which has its own wave and turbulent (or chaotic) structure. These structures are rigidly connected to each other. Namely, the energy spectra of harmonics of the Fourier or Fourier-Bessel transforms can be understood both as a wave spectrum and as a spectrum of turbulent vortices (c.g. [19-21]). This is also clear from theories of energy estimates of the spectrum of turbulent pulsations [7].

### References:

1. *Cimorelli A., Perry S., Venkatram A., et al* AERMOD: A dispersion model for industrial source applications Part I: General model formulation and boundary layer characterization // *Journal of Applied Meteorology and Climatology*. – 2005. – Vol 44. – P. 682-693.
2. *Glushkov A., Safranov T., Khetselius O., Ignatenko A., Buyadzhi V., Svinarenko A.* Analysis and forecast of the environmental radioactivity dynamics based on methods of chaos theory: General conceptions // *Environmental problems*. – 2016. – Vol.1, №2. – P.115-120.
3. *Gubanova E., Glushkov A., Khetselius O., Bunyakova Yu., Buyadzhi V., Pavlenko E.* New methods in analysis and project management of environmental activity // *Electronic and radioactive waste*. – Kharkiv: FOP.-2017.
4. *Argyropoulos C., Sideris G., Christolis M., Nivolianitou Z., Markatos N.* Modelling pollutants dispersion and plume rise from large hydrocarbon tank fires in neutrally stratified atmosphere // *Atmospheric Environment*. – 2010. – Vol.44 (6). – P.803-813
5. *Glushkov A., Khetselius O., Svinarenko A, Serbov N.* The sea and ocean 3D acoustic waveguide: rays dynamics and chaos phenomena // *The Journal of the Acoustical Society of America* – 2008. – Vol.123(5). – P.3625.
6. *Glushkov A., Khetselius O., Bunyakova Yu., Prepelitsa G., Solyanikova E., Serga E.* Non-linear prediction method in short-range forecast of atmospheric pollutants: low-dimensional chaos // *Dynamical Systems - Theory and Applications*. Lodz Univ. 2011, LIF111.
7. *Bunyakova Yu., Glushkov A.,* Analysis and forecast of the impact of anthropogenic factors on air basein of an industrial city. – Odessa, Ecology, 2010.
8. *Bunyakova Yu., Glushkov A., Khetselius O., Ignatenko A., Bykowszczenko N., Buyadzhi V.,* New approach and microsystem technology of advanced analysis and forecasting the air pollutant concentration temporal dynamics in atmosphere of industrial cities // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. – 2017. – Vol.14(3). – P.65
9. *Khetselius O.Yu.,* Forecasting evolutionary dynamics of chaotic systems using advanced non-linear prediction method // *Dynamical Systems – Theory*, Eds. J. Awrejcewicz et al., 2013. – Vol.1. – P.145-152.

10. *Bunyakova Yu. Ya., Khetselius O. Yu.*, Non-linear prediction statistical method in forecast of atmospheric pollutants // Proc. of the 8th International Carbon Dioxide Conference. – 2009. – P.T2-098.
11. *Khetselius O. Yu., Florko T. A., Svinarenko A. A., Tkach T. B.*, Radiative and collisional spectroscopy of hyperfine lines of the Li-like heavy ions and Tl atom in an atmosphere of inert gas // Physica Scripta –2013. – Vol. 153. – P.014037.
12. *Brandstater A., Swinney H.* Strange attractors in weakly turbulent Couette-Taylor flow // Physical Review A. – 1987. – Vol. 35. – P. 2207–2220.
13. *Ghil M., Kimoto M., Neelin J. D.* Nonlinear dynamics and predictability in the atmospheric sciences // Reviews of Geophysics. – 1991. – Vol.29. – P.46–55.
14. *Trenberth K. E., Stepaniak D. P., Caron J. M.* Interannual variations in the atmospheric heat budget // Journal of Geophysical Research. – 2002. – Vol.107. – P.1-15
15. *Glushkov A., Khetselius O., Agayar E., Buyadzhi V., Romanova A., Mansarliysky V.* Modelling dynamics of atmosphere ventilation and industrial city's air pollution analysis: New approach // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2017. – Vol.92. – P.012014.
16. *Sofronkov A. N., Khetselius O. Yu., Glushkov A. V., Buyadzhi V. V., Romanova A. V., Ignatenko A. V.*, New geophysical complex-field approach to modelling dynamics of heat-mass-transfer and ventilation in atmosphere of the industrial region // Physics of Aerodispersed Systems. – 2018. – Vol.55. – P.104-111.
17. *Khetselius O., Glushkov A., Bunyakova Yu., Buyadzhi V., Bondar O., Vaschenko V., Bykowszczenko N.* New approach and microsystem technology to modelling dynamics of atmosphere ventilation of industrial city and elements of the “Green-City” construction technology // Sensor Electronics and Microsystem Technologies. – 2017. – Vol.14(4). – P.37-46.
18. *Khetselius O. Yu.*, Hyperfine structure of atomic spectra. – Odessa: Astroprint, 2008.
19. *Serbov N., Svinarenko A.* Wavelet and multifractal analysis of oscillations in system of coupled autogenerators in chaotic regime // Photoelectronics. – 2006. – Vol.15. – P.27.
20. *Serbov N., Svinarenko A.* Wavelet and multifractal analysis of oscillations in a grid of coupled autogenerators // Photoelectronics. – 2007. – Vol.16. – P.53-56.
21. *Prepelitsa, G., Buyadzhi, V., Ternovsky, V.* Non-linear analysis of chaotic self-oscillations in backward-wave tube // Photoelectronics. –2013. –Vol.22. – P.103-107.

***Хецеліус О.Ю., Глушков О.В., Степаненко С.М.,  
Софронков О.Н., Свинаренко А.А., Ігнащенко Г.В.***

### **Новий теоретичний підхід до динаміки тепло-масо-переносу, теплової турбулентності і вентиляції повітря в атмосфері промислового міста**

#### АНОТАЦІЯ

*Запропоновано новий теоретичний підхід до опису динаміки тепломасопереносу, теплової турбулентності і вентиляції повітря в атмосфері промислового міста, що включає вдосконалену теорію атмосферної циркуляції в поєднанні з моделлю гідродинамічного прогнозу (з кількісно коректним урахуванням турбулентності в атмосфері міської території), теорією плоского комплексного геофізичного поля. Для визначення спектру теплової турбулентності в зоні забудови промислового міста використову-*

ється модифіковане наближення «дрібної води». На відміну від стандартних різнице-вих методів їх вирішення, в роботі пропонується використовувати так званий алго-ритм спектрального розкладання. Для розрахунку циркуляції повітря на периферії про-мислового міста використовується теорія плоского комплексного геофізичного поля. Прирівнюючи компоненти швидкості, певні в моделі дрібної води і моделі плоского комплексного геофізичного поля, можна знайти спектральний відповідність між хви-льовими числами, які визначають функціональні елементи в ряду Фур'є-Бесселя, з вихі-дним елементом теорії плоского поля. Величини спектральних мод, що відповідають хвильовим числам в розкладаннях в ряди Фур'є-Бесселя метеорологічних полів, додат-ково визначають вагу неізотропності в турбулентному режимі атмосфери міста. Мала неізотропність при великих спектральних модах істотна як показчик наявності нестационарності в турбулентному режимі в ландшафті міста.

**Ключові слова:** тепломасопереніс, тепла турбулентність, атмосфера міста.

**Хецелиус О.Ю., Глушков А.В., Степаненко С.Н.,  
Софронков А.Н., Свиначенко А.А., Игнатенко А.В.**

### **Новый теоретический подход к динамике тепло-массо-переноса, тепловой турбулентности и вентиляции воздуха в атмосфере промышленного города**

#### **АНОТАЦИЯ**

Предложен новый теоретический подход к описанию динамики тепломассопере-носа, тепловой турбулентности и вентиляции воздуха в атмосфере промышленного города, включающий усовершенствованную теорию атмосферной циркуляции в соче-тании с моделью гидродинамического прогноза (с количественно корректным учетом турбулентности в атмосфере городской территории), теорией плоского комплексно-го геофизического поля. Для определения спектра тепловой турбулентности в зоне за-стройки промышленного города используется модифицированное приближение «мел-кой воды». В отличие от стандартных разностных методов их решения, в работе предлагается использовать так называемый алгоритм спектрального разложения. Для расчета циркуляции воздуха на периферии промышленного города используется теория плоского комплексного геофизического поля. Приравнивая компоненты скоро-сти, определенные в модели мелкой воды и модели плоского комплексного геофизиче-ского поля, можно найти спектральное соответствие между волновыми числами, ко-торые определяют функциональные элементы в ряду Фурье-Бесселя, с исходным эле-ментом теории плоского поля. Величины спектральных мод, соответствующих вол-новым числам в разложениях в ряды Фурье-Бесселя метеорологических полей, допол-нительно определяют вес неізотропности в турбулентном режиме атмосферы го-рода. Малая неізотропность при больших спектральных модах существенна как ука-затель наличия нестационарности в турбулентном режиме в ландшафте города.

**Ключевые слова:** тепломассоперенос, тепловая турбулентность, атмосфера го-рода.

## ЕЛЕКТРОФІЗИКА

УДК: 533.9, 524.1

Дойков Д. Н.<sup>1</sup>, Храпачый С. В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Одесский национальный морской университет

<sup>2</sup>Киевский национальный университет им. Т. Г. Шевченко

E.mail: doikov@mail.bg

### Эволюция электронной функции распределения по энергиям в запыленной плазме, облучаемой жесткими излучениями.

**Резюме.** Работа посвящена изучению разреженной низкотемпературной плазмы (далее НТП) с конденсированной дисперсной фазой (далее КДФ) при характерных низких термодинамических температурах (далее НТТ)  $T = 50 - 100\text{K}$  для двух смесей. Первая - углеродно-кислородная смесь (далее С-О-зона), вторая гелиево-железная смесь (далее Fe-He-смесь). Для достаточно интенсивных потоков заряженных частиц – продуктов ядерного распада внутри рассматриваемых систем ( $0.1 - 0.6\text{MeV}$ ) вычислены электронные функции распределения по энергиям  $f(E)$  вторичных Оже электронов. По результатам расчетов доказано принципиальное отсутствие функциональной зависимости  $y f(E)$ . Она носит диаграммный характер и сильно зависит от химического состава смеси, точнее от атомных номеров элементов. Показаны последствия облучения НТП с КДФ-плазмы потоками электронов и позитронов, связь между ионизационными потерями от электронов, позитронов и гистограммами -  $f(E)$ . На основании полученных результатов сделаны выводы относительно возможностей комбинирования методов Оже- и  $\gamma$ - спектроскопии в современных прикладных мультидисциплинарных приложениях. Полученные гистограммы использованы для определения способов поддержания газовой составляющей плазмы в ионизованном состоянии за счет превалирования реакций зарядового обмена над рекомбинационными процессами многозарядных ионов, возникающих в результате Оже-процессов.

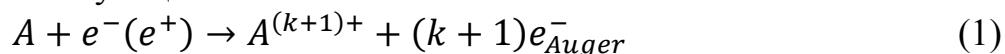
**Ключевые слова:** конденсированная дисперсная фаза, низкотемпературная плазма в магнитном поле, Оже-процессы в плазме и твердых телах.

**Введение.** Присутствие частиц КДФ в НТП, также как и тяжелых ионов приводит к изменению энергетического и зарядового баланса в ней [1]. Если рассматриваемую систему облучать жесткими излучениями в виде электронов и позитронов с энергиями  $0.6\text{MeV}$ , то возникает специфическое состояние НТП с КДФ. Ионизационные потери на частицах КДФ были рассмотрены в предыдущей работе. В настоящей статье будем рассматривать взаимодействие быстрых внешних потоков электронов и позитронов с газовой составляющей плазмы и одновременно учитывать только фотоэлектроны, инжектируемые пылевыми частицами. Взаимодействие быстрых частиц с атомами газа и твердого тела происходят по следующей схеме. Быстрые частицы, имея длину волны де-Бройля порядка или меньше размеров атомных К-оболочек, создают именно К-вакансию. При таких условиях ионизирующие частицы максимально быстро теряют энергию и термализуются. У всех атомов периодической таблицы Менделеева после бериллия запасенная энергия ионизации К-вакансии расходуется

частично на энергию каскадов, разрешенных правилами отбора с верхних уровней, а остальная – на срыв Оже-электронов с верхних атомных уровней [3]. В интересующей нас холодной плазме единственным источником поддержания НТП с КДФ является ионизация вещества продуктами радиоактивного распада – высокоэнергичными частицами [3]. Метод, использующий формирование Оже-электронов в результате ионизации в виде образования К-, реже L-вакансий атомных уровней называется Оже-спектроскопией [2, 4]. Он и является основным рассматриваемым вопросом настоящей среды.

**1. Позитронная спектроскопия НТП с КДФ.** В последние тридцать лет опыты с использованием потоков позитронов в основном использовались при изучении поверхностных свойств твердых тел, при разработке чувствительных к ним датчиков космических лучей. Одновременно интенсивно проводились опыты на биологических тканях с использованием, излучающего позитроны, радиоактивного фтора, которые закончились созданием современных ПЭТ (позитронных эмиссионных томографов). Диагностическая ценность позитронов во всех приведенных случаях состояла в том, что из-за ядерного происхождения эти частицы производят комбинированное воздействие на среду. Во-первых, они испытывают ионизационные потери по указанному выше механизму. Во-вторых производят аннигиляцию либо на 2  $\gamma$ -кванта ( $E = 0.511$  МэВ) при достижении тепловых скоростей, либо на один  $\gamma$ -квант ( $E = 1.022$  МэВ), при взаимодействии с К-электронами атомов. Собственно, первый механизм (одnofотонная аннигиляция) лежит в основе работы ПЭТ. Вторым механизмом в сочетании с первым может быть использован при спектроскопии НТП с КДФ. Основные результаты и соотношения по позитронной спектроскопии. Позитронная спектроскопия НТП с КДФ была подробно рассмотрена в работах [2], [5]. Ясно, что он включает в себя Оже-эффекты. Позитроны перед аннигиляцией испытывают многократные столкновения с К-оболочками атомов, потом, когда их энергия становится равной энергии атомного К-уровня – аннигилируют с К-электроном. При этом, как и случае с обычной ионизацией, происходит образование конечной К-вакансии. Для лабораторной плазмы данный вид  $\gamma$ -спектроскопии будет рассмотрен в следующей статье.

**2. Оже-спектроскопия НТП с КДФ.** Суть данного вида диагностики изложена выше в [2]. Здесь же представим решение задачи для конкретного химического состава НТП. Для указанных ниже атомов представим результаты расчетов продуктивности их квантовых уровней в формировании Оже – электронного спектра, выражаемого в дальнейшем функцией (точнее гистограммой) распределения Оже-электронов по энергиям. Следует прокомментировать методику расчетов, проведенных первым автором настоящей статьи в работах [2, 6]. Начнем с физической схемы взаимодействия электронной и позитронных компонент с соответствующей плазмой по схеме:



Здесь  $A^{(k+1)+}$  -- степень ионизации иона-остатка после ионизации атома А, каскадного заполнения К-вакансии по правилам отбора квантовых переходов:

$2p \rightarrow 1s, 3d \rightarrow 2p \rightarrow 1s, 4f \rightarrow 3d \rightarrow 2p \rightarrow 1s$ . Остальные разрешенные переходы нами не рассматривались из-за их значительно меньшей вероятности. Действующее число атомов бралось равным  $10^{18} \text{ см}^{-2}$ . В этих условиях электроны (позитроны) испытывают в рамках такой ячейки около ста соударений с образованием К-вакансии. Это же подсказывает формула Бете-Блоха. Для Оже-спектроскопии важно знать, что такой подход справедлив только для элементов, с атомными номерами, большими 4 (за бериллием). Для остальных легких элементов (H, He, Li, B) каскады и Оже-переходы в континуум правилами отбора квантовой механики запрещены. Здесь может быть только обычная ионизация, не дающая существенного вклада в  $f(E)$ . Она происходит при низких кинетических энергиях электронов. Позитроны при этих условиях уже не существуют. Другое дело, сами Оже электроны уже являются ионизирующими агентами. Однако это уже отдельная задача статистической физики, выходящая за рамки настоящей статьи. Отдельно можно отметить, что при достаточно высокой плотности вещества или действующего числа атомов, как это может при нормальных условиях, такие среды излучают характерное ультрафиолетовое и оптическое нетепловое излучения, наблюдавшееся со спутников во время хорошо известной техногенной катастрофы на Чернобыльской АЭС, падения больших количеств радиоактивной метеорной пыли. При использовании Оже спектроскопии удобно также анализировать молекулярные спектры. Их возбуждает низкоэнергетическое крыло приводимой ниже на рисунках функции -  $f(E)$ . Для наглядности и полноты интерпретации будем приводить как табличные, так и отобранные графические данные. Подробные формулы, полученные первым автором можно найти в работах [2, 5].

**3. Результаты расчетов  $f(E)$  для С-О – плазмы.** На приводимых ниже гистограммных изображениях однозначной функциональной зависимости не просматривается. Это связано с тем, что при использовании многокомпонентных атмосфер разные уровни атомов могут иметь близкие значения энергии как Оже-электронов, так и атомных каскадов. Практическое использование полученных данных возможно только гистограммном либо табличном виде. Энергетическая структура  $f(E)$  говорит о следующем:

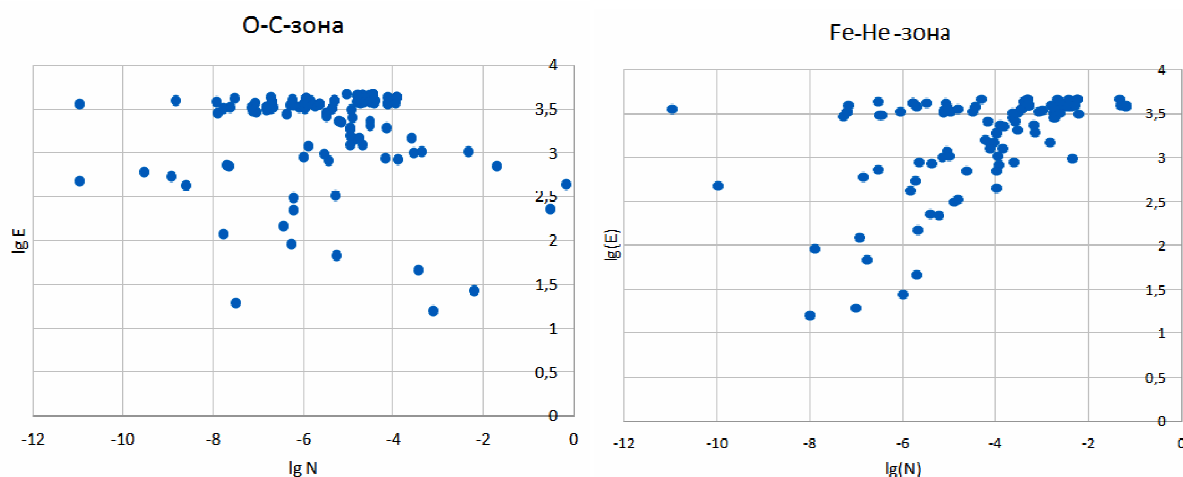
1. В НТП с КДФ Оже-компонента  $f(E)$  приводит к наличию больших градиентов энергии между нею и холодным, равновесным (максвелловским) компонентами;
2. Разогрев КДФ происходит путем ионизационных потерь Оже-электронной компоненты на L, M – уровнях и взаимодействием с твердотельными свободными электронами;
3. Внутри частиц появляются большие градиенты температур, приводящие к интенсивным тепловым потокам в центральную их часть КДФ.

Рассмотрим несколько случаев таких, в которых у всех атомов случайным образом происходит образование К-вакансий в результате движения высокоэнергичных частиц.



**Таблица 1.** Сводная таблица спектроскопических данных для различных элементов

| El. Num. | At. mass | Elem | m(O-C)   | Ion  | Aug  | EbL1 | EbL2 | EbL3 | EbM1 | EbM2 | EbM3 | NumK | NumL1 | ElengL1 | NumL2 | ElengL2 | NumL3 | ElengL3 | NumM1 | ElengM1 |
|----------|----------|------|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|
| 2        | 4        | He   | 7,80E-02 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |         |       |         |       |         |       |         |
| 6        | 12       | C    | 2,80E-01 | 288  | 254  | 16,5 |      |      |      |      |      | 26   | 9974  |         |       |         |       |         |       |         |
| 7        | 14       | N    | 4,70E-06 | 403  | 365  | 20,3 |      |      |      |      |      | 60   | 9940  |         |       |         |       |         |       |         |
| 8        | 16       | O    | 6,20E-01 | 538  | 491  | 28,5 |      |      |      |      |      | 94   | 9906  |         |       |         |       |         |       |         |
| 10       | 20       | Ne   | 1,80E-02 | 870  | 787  | 48,5 |      |      |      |      |      | 182  | 9818  |         |       |         |       |         |       |         |
| 11       | 23       | Na   | 1,90E-04 | 1075 | 954  | 71   | 39   | 38   |      |      |      | 260  | 6342  | 883,1   | 3398  | 915,5   |       |         |       |         |
| 12       | 24       | Mg   | 4,90E-03 | 1308 | 1150 | 97   | 58   | 58   |      |      |      | 1    | 544   | 1053,5  | 8645  | 1092    | 810   | 1092    |       |         |
| 13       | 27       | Al   | 3,00E-05 | 1564 | 1373 | 126  | 81   | 80   | 11   |      |      | 5    | 391   | 1247    | 6272  | 1292    | 3332  | 1293    |       |         |
| 14       | 28       | Si   | 2,80E-04 | 1844 | 1652 | 154  | 104  | 104  | 14   |      |      | 12   | 438   | 1498    | 548   | 1548    | 8643  | 1548    | 359   | 1639    |
| 16       | 32       | S    | 1,20E-04 | 2476 | 2172 | 232  | 170  | 168  | 20   |      |      | 46   | 812   | 1940    | 831   | 2002    | 5600  | 2004    | 2385  | 2152    |
| 18       | 40       | Ar   | 5,40E-05 | 3206 | 2701 | 326  | 251  | 249  | 29   |      |      | 102  | 1172  | 2375    | 1001  | 2450    | 5172  | 2452    | 2009  | 2673    |
| 20       | 40       | Ca   | 2,30E-05 | 4041 | 3348 | 441  | 360  | 357  | 48   | 35   | 34   | 1    | 167   | 2907    | 1317  | 2988    | 1294  | 2991    | 4435  | 3300    |
| 21       | 45       | Sc   | 5,60E-07 | 4494 | 3524 | 503  | 408  | 404  | 56   | 33   | 33   | 0    | 205   | 3021    | 1426  | 3116    | 1218  | 3120    | 3457  | 3468    |
| 22       | 48       | Ti   | 5,30E-06 | 4970 | 3782 | 567  | 465  | 459  | 64   | 39   | 38   | 2    | 261   | 3215    | 322   | 3317    | 1895  | 3323    | 2094  | 3718    |
| 23       | 51       | V    | 4,50E-07 | 5470 | 4016 | 633  | 525  | 518  | 72   | 44   | 43   | 6    | 340   | 3383    | 488   | 3491    | 1479  | 3498    | 1675  | 3944    |
| 24       | 52       | Cr   | 1,20E-05 | 5995 | 4174 | 732  | 589  | 580  | 80   | 49   | 48   | 17   | 607   | 3442    | 723   | 3585    | 1364  | 3594    | 1118  | 4094    |
| 25       | 55       | Mn   | 6,60E-06 | 6544 | 4378 | 755  | 656  | 645  | 89   | 55   | 53   | 27   | 706   | 3623    | 838   | 3722    | 1437  | 3733    | 809   | 4289    |
| 26       | 56       | Fe   | 7,20E-04 | 7117 | 4609 | 851  | 726  | 713  | 98   | 61   | 59   | 47   | 1005  | 3758    | 984   | 3883    | 1438  | 3896    | 970   | 4511    |
| 27       | 59       | Co   | 1,30E-04 | 7715 | 4834 | 931  | 800  | 785  | 107  | 68   | 66   | 73   | 1249  | 3903    | 1082  | 4034    | 1493  | 4049    | 1083  | 4727    |
| 28       | 58       | Ni   | 2,30E-04 | 8338 | 4940 | 1020 | 877  | 860  | 117  | 75   | 73   | 114  | 1571  | 3920    | 1234  | 4063    | 1600  | 4080    | 1166  | 4823    |



**Рис. 1.** Распределение десятичного логарифма нормированного распределения электронов  $\lg(N)$  от десятичного логарифма энергии  $\lg(E)$  для а) О-С-зоны и б) Fe-He-зоны

**4. О-С-зона.** В первой рассматриваемой среде имеем атомы углерода, кислорода и неона. В табл.1 химический состав учитывает специфику задачи и предоставлен в относительных единицах к полной массе вещества в занимаемом объеме пространства. Заголовки столбцов Ion - энергия ионизации, Aug - энергия Оже-электрона; EbL1, EbL2, EbL3, EbM1, EbM2, EbM3 - энергия связи термов на L, M - уровнях; NmK - количество Оже-электронов, которые покинули уровень K; NmL1 - уровень L1 и т.д., ElengL1 – энергия Оже-электронов L1 – уровня и т.д.

Избранную среду можно считать углеродно-кислородно-неоновой в которой остальные элементы являются примесями. Несмотря на их малый вклад в энергобаланс видно, что они наполняют среду Оже-электронами широкого спектра энергий. Значения количеств Оже-электронов, покинувших соответствующий уровень, приводятся из расчёта на  $10^4$  атомов. Чем выше уровень, тем больше энергия электрона (из энергии ионизации вычитается энергия связи уровня).

Подробный формализм представленных здесь расчетов содержится в [2, 6]. Из проведенных в настоящей статье результатов видно, что основным преимуществом изложенного метода Оже-спектроскопии – возможность вызывать и, если необходимо, наблюдать нетепловые излучения в различных объектах и делать выводы о процентном соотношении элементов с малым атомным номером к элементам группы железа, когда остальные методы дистанционных измерений ничего не подобного не позволяют сделать. В рассматриваемых нами средах температуры очень низкие (50–100 К), поэтому среда хорошо диагностируется предложенным методом. Диаграммный рис.1а. позволяет выявить главный компонент распределения  $F(E)$  кислородно-углеродной среде. В отличие от Fe-Ne-зоны здесь преобладают разрешенные  $2p \rightarrow 1s$  каскады. А кванты, порожденные каскадами, хорошо разрешаются спектроскопическим оборудованием, поскольку, согласно табл. 1 и 2 их энергии различаются для разных элементов на десятки и сотни электрон-вольт. Конечно, электронная состав-

ляющая газообразной части НТП имеет большую часть запасенной энергии ионизованного состояния и после выброса Оже-электронов в окружающую среду образуются как минимум двухзарядные ионы. Здесь механизм следующий. Налетающая высокоэнергичная частица в сотни KeV создает К-вакансию и с интервалом в  $10^{-8}$  сек инжектируется у атомов углерода и кислорода только один электрон.

В результате имеем ионы  $C^{++}$  и  $O^{++}$ , а  $2p \rightarrow 1s$  переход дает каскадный квант. В дальнейшем им надо комбинировать. Скорость такой рекомбинации в НТП сильно зависит от концентрации атомов НТП. Часто, в разреженных средах с низкой электронной концентрацией, время между парными столкновениями с электронами меньших кинетических энергий уступает времени парных столкновений между атомами. Тогда плазма самоподдерживается. Происходит перезарядка с нейтральными атомами. В этом состоит одна из причин поддержания лабораторной плазмы, плазмы ионосферы Земли.

Интересным является противоположный случай, когда легких элементов мало, а элементы с атомным номером вблизи железа много. Назовем такую среду Fe-Ne-зоной. По аналогии с предыдущей таблицей и рисунком представим ее в виде распределения химических элементов и продуцируемого ими распределения Оже-электронов по энергиям. В такой зоне пространства спектр Оже электронов и энергий квантов каскадов лежит в жестких УФ- и мягких рентгеновских лучах. Таким образом наличие хотя бы малой присадки в среде с даже низкой интенсивностью быстрых электронов и позитронов продуцирует значительный спектр этих излучений.

В табл. 2 содержания химических элементов нормирована по числу частиц  $10^8$ . В столбцах: I – энергия ионизации, Aug – энергия Оже-электрона; EbL1, EbL2, EbL3, EbM1, EbM2, EbM3 – энергия связи термов на L, M - уровнях; NmK – количество Оже-электронов, которые покинули уровень K; NmL1 – уровень L1. Расчеты Оже-переходов с вышеуказанных уровней надо понимать например для атома углерода так, из  $10^4$  атомов углерода у 26 атомов образуется по 1 Оже-электрону с K-уровня, а у 9974 атомов образуется по 1 Оже-электрону. В обеих таблицах числа Оже-электронов размещены по указанным выше уровням.

Потоки жестких частиц в виде протонов, электронов и позитронов являются способом модулирования коллективных колебаний намагниченной плазмы. Такие коллективные колебания удобно регистрируются в радио диапазоне и инфразвуке и интенсивно развиваются. Как мы видим в такой плазме электронный компонент сильно зависит от Оже-процессов. На этом обстоятельстве основан один из критериев применения Оже-спектроскопии.

**Fe-Ne-зона.** В заданной зоне средние концентрации те же. Однако элементы  $^{56}_{28}Ni$ ,  $^{57}_{27}Co$ ,  $^{44}_{22}Ti$  радиоактивны и расположены в порядке возрастания периодов полураспада. Элементы H, He в Оже-процессах участия не принимают.

**Анализ результатов и выводы.** Современные средства дистанционной диагностики НТР с КДФ включают в себя Оже-, позитронную спектроскопию. Основные результаты в этом направлении были получены при изучении КДФ

**Таблица 2** Химический состав Fe-He-зоны, ее радиационные и кинетические характеристики слоя

| El. Num. | At.mass | Elem | m(Fe/He) | Ion  | Aug  | EbL1 | EbL2 | EbL3 | EbM1 | EbM2 | EbM3 | NumK | NumL1 |
|----------|---------|------|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| 28       | 56      | Ni   | 0.75     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| 27       | 57      | Co   | 0.034    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| 22       | 44      | Ti   | 1.50E-03 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| 1        | 1       | H    | 2.30E-06 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| 2        | 4       | He   | 1.40E-01 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| 6        | 12      | C    | 3.60E-07 | 288  | 254  | 16.5 |      |      |      |      |      | 26   | 9974  |
| 7        | 14      | N    | 1.50E-06 | 403  | 365  | 20.3 |      |      |      |      |      | 60   | 9940  |
| 8        | 16      | O    | 9.70E-06 | 538  | 491  | 28.5 |      |      |      |      |      | 94   | 9906  |
| 10       | 20      | Ne   | 1.00E-05 | 870  | 787  | 48.5 |      |      |      |      |      | 182  | 9818  |
| 11       | 23      | NaIK | 6.00E-07 | 1075 | 954  | 70.9 | 38.5 | 38   |      |      |      | 260  | 6342  |
| 12       | 24      | Mg   | 1.20E-05 | 1308 | 1150 | 96.5 | 57.8 | 57.6 |      |      |      | 1    | 544   |
| 13       | 27      | Al   | 2.10E-05 | 1564 | 1373 | 126  | 81   | 80   | 10.6 |      |      | 5    | 391   |
| 14       | 28      | Si   | 1.60E-04 | 1844 | 1652 | 154  | 104  | 104  | 13.5 |      |      | 12   | 438   |
| 16       | 32      | S    | 1.20E-04 | 2476 | 2172 | 232  | 170  | 168  | 20.2 |      |      | 46   | 812   |
| 18       | 40      | Ar   | 1.20E-04 | 3206 | 2701 | 326  | 251  | 249  | 29.2 |      |      | 102  | 1172  |
| 20       | 40      | Ca   | 1.30E-03 | 4041 | 3348 | 441  | 360  | 357  | 48   | 34.7 | 34.3 | 1    | 167   |
| 21       | 45      | Sc   | 2.30E-07 | 4494 | 3524 | 503  | 408  | 404  | 56   | 33   | 33   | 0    | 205   |
| 22       | 48      | Ti   | 8.60E-04 | 4970 | 3782 | 567  | 465  | 459  | 64   | 39   | 38   | 2    | 261   |
| 23       | 51      | V    | 2.10E-05 | 5470 | 4016 | 633  | 525  | 518  | 72   | 44   | 43   | 6    | 340   |
| 24       | 52      | Cr   | 1.30E-03 | 5995 | 4174 | 732  | 589  | 580  | 80   | 49   | 48   | 17   | 607   |
| 25       | 55      | Mn   | 1.00E-05 | 6544 | 4378 | 755  | 656  | 645  | 89   | 55   | 53   | 27   | 706   |
| 26       | 56      | Fe   | 2.30E-03 | 7117 | 4609 | 851  | 726  | 713  | 98   | 61   | 59   | 47   | 1005  |
| 27       | 59      | Co   | 3.20E-03 | 7715 | 4834 | 931  | 800  | 785  | 107  | 68   | 66   | 73   | 1249  |
| 28       | 58      | Ni   | 3.70E-02 | 8338 | 4940 | 1020 | 877  | 860  | 117  | 75   | 73   | 114  | 1571  |

нано-размеров в виде твердых частиц в НТП после получения надежных источников жестких частиц – радиоактивных изотопов. Эти методы позволяют создавать внутри КДФ мягкий рентген, по которому определялись структурные компоненты частиц

В данной работе было получено следующее:

1. Доказано правильность использования метода, при их правильном использовании годятся и для изучения НТП с КДФ. Для этого необходимо наличие либо внутренних источников радиоактивности, либо их внешних потоков.
2. Источником возбуждения и поддержания плазмы является Оже-электроны.
3. По спектрам, получаемым с помощью Оже-спектрографа, мы, с достаточной точностью делаем выводы относительно структуры газовой компоненты

Продолжение таблицы 2.

| Elem | QuantKe<br>n | NumL1 | QuantL1<br>en | ElangL1 | NumL2 | QuantL2 | ElangL2 | NumL3 | QuantL3 | ElangL3 | NumM1 |
|------|--------------|-------|---------------|---------|-------|---------|---------|-------|---------|---------|-------|
| C    | 288          | 9974  | 271.5         | 237.5   |       |         |         |       |         |         |       |
| N    | 403          | 9940  | 382.7         | 344.7   |       |         |         |       |         |         |       |
| O    | 538          | 9906  | 509.5         | 462.5   |       |         |         |       |         |         |       |
| Ne   | 870          | 9818  | 821.5         | 738.5   |       |         |         |       |         |         |       |
| NaK  | 1075         | 6342  | 1004.1        | 883.1   | 3398  | 1036.5  | 915.5   |       |         |         |       |
| Mg   | 1308         | 544   | 1211.5        | 1053.5  | 8645  | 1250.2  | 1092.2  | 810   | 1250.4  | 1092.4  |       |
| Al   | 1564         | 391   | 1438          | 1247    | 6272  | 1483    | 1292    | 3332  | 1484    | 1293    |       |
| Si   | 1844         | 438   | 1690          | 1498    | 548   | 1740    | 1548    | 8643  | 1740    | 1548    | 359   |
| S    | 2476         | 812   | 2244          | 1940    | 831   | 2306    | 2002    | 5600  | 2308    | 2004    | 2385  |
| Ar   | 3206         | 1172  | 2880          | 2375    | 1001  | 2955    | 2450    | 5172  | 2957    | 2452    | 2009  |
| Ca   | 4041         | 167   | 3600          | 2907    | 1317  | 3681    | 2988    | 1294  | 3684    | 2991    | 4435  |
| Sc   | 4494         | 205   | 3991          | 3021    | 1426  | 4086    | 3116    | 1218  | 4090    | 3120    | 3457  |
| Ti   | 4970         | 261   | 4403          | 3215    | 322   | 4505    | 3317    | 1895  | 4511    | 3323    | 2094  |
| V    | 5470         | 340   | 4837          | 3383    | 488   | 4945    | 3491    | 1479  | 4952    | 3498    | 1675  |
| Cr   | 5995         | 607   | 5263          | 3442    | 723   | 5406    | 3585    | 1364  | 5415    | 3594    | 1118  |
| Mn   | 6544         | 706   | 5789          | 3623    | 838   | 5888    | 3722    | 1437  | 5899    | 3733    | 809   |
| Fe   | 7117         | 1005  | 6266          | 3758    | 984   | 6391    | 3883    | 1438  | 6404    | 3896    | 970   |
| Co   | 7715         | 1249  | 6784          | 3903    | 1082  | 6915    | 4034    | 1493  | 6930    | 4049    | 1083  |
| Ni   | 8338         | 1571  | 7318          | 3920    | 1234  | 7461    | 4063    | 1600  | 7478    | 4080    | 1166  |

| Elem | QuantM1 | ElangM1 | NumM2 | QuantM2 | ElangM2 | NumM3 | QuantM3 | ElangM3 | EbN1 | NumN1 | QuantN1 | ElangN1 |
|------|---------|---------|-------|---------|---------|-------|---------|---------|------|-------|---------|---------|
| Si   | 1830.54 | 1638.54 |       |         |         |       |         |         |      |       |         |         |
| S    | 2455.8  | 2151.8  | 326   |         |         |       |         |         |      |       |         |         |
| Ar   | 3176.8  | 2671.8  | 544   | 505     | 2701    |       |         |         |      |       |         |         |
| Ca   | 3993    | 3300    | 1713  | 693     | 3313.3  | 785   | 693     | 3313.7  | 34.3 | 288   |         |         |
| Sc   | 4438    | 3468    | 2509  | 970     | 3491    | 958   | 970     | 3491    | 33   | 227   | 970     | 3491    |
| Ti   | 4906    | 3718    | 3959  | 1188    | 3743    | 1160  | 1188    | 3744    | 38   | 278   | 1188    | 3744    |
| V    | 5398    | 3944    | 4056  | 1454    | 3972    | 1595  | 1454    | 3973    | 43   | 1595  | 1454    | 3973    |
| Cr   | 5915    | 4094    | 3777  | 1821    | 4125    | 2070  | 1821    | 4126    | 48   | 304   | 1821    | 4126    |
| Mn   | 6455    | 4289    | 1538  | 2166    | 4323    | 3121  | 2166    | 4325    | 53   | 1252  | 2166    | 4325    |
| Fe   | 7019    | 4511    | 1598  | 2508    | 4548    | 2007  | 2508    | 4550    | 59   | 1729  | 2508    | 4550    |
| Co   | 7608    | 4727    | 1462  | 2881    | 4766    | 1513  | 2881    | 4768    | 66   | 1379  | 2881    | 4768    |
| Ni   | 8221    | 4823    | 1411  | 3398    | 4865    | 1366  | 3398    | 4867    | 73   | 1084  | 3398    | 4867    |

4. Позитронная спектроскопия дает возможность дистанционного определения долевой составляющей КДФ в такой плазме.
5. Получены энергетические распределения Оже-электронов для С-О-и Fe-He-сред.

Здесь не обсуждалось подробно радиационные спектры С-О-и Fe-He-сред. Однако указывали на их каскадный и рекомбинационный характер. Исходные

данные по этому экспериментальному материалу были получены при построении табл. 1. и 2., а также в [2] и полностью не обсуждались здесь. Эти спектроскопические параметры, однако, опубликовать в следующей нашей работе. После чего по схеме построения таблиц 1 и 2; рисунков 1 и 2 предпримем построение синтетических эмиссионных спектров НТП с КДФ. Вызываемые такими процессами нагрев частиц КДФ был рассмотрен ранее в [6].

### Литература:

1. Брагинский С.И. Явления переноса в плазме // Вопросы теории плазмы. – 1963. – Вып.1. – С. 183-272.
2. Дойков Д.Н., Андриевский С.М., Ющенко А.В. Емісія газу і пилу в холодних середовищах із підвищеним умістом радіоактивного ізотопу титану  $^{44}_{22}\text{Ti}$ . // Журнал фізичних досліджень. – 2018. – Вип. 22. – С. 2901.
3. P. Sigmund, Particle Penetration and Radiation Effects. /Springer, Berlin–Heidelberg–New York, 2006.
4. J .S. Kaastra, R. Mewe. X-Ray Emission from Thin Plasmas. // Astrophysical Journal Supplement Series. – 1993 – V. 97. – 443- 472.
5. D. Doikov, A. Yushchenko, Y. Jeong Diagnostics of Diffuse Two-Phase Matter Using Techniques of Positron Annihilation Spectroscopy in Gamma-Ray and Optical Spectra // Journal of Astronomy and Space Sciences. – 2019 -36(3), 1-5.
6. Дойков Д.Н. Коллективные явления в запыленной плазме с магнитным полем, облучаемой жесткими излучениями // Физика аеродисперсных систем. – 2019 – Вып.57. – 121-135.

***Doikov D.N., Khrapatyi S.V.***

### ***Evolution of the electron energy distribution function in a dusty plasma irradiated by hard radiation.***

#### Summary

*The work is devoted to the study of rarefied low-temperature plasma (hereinafter referred to as LTP) with a condensed dispersed phase (hereinafter referred to as CDF) at characteristic low thermodynamic temperatures (hereinafter referred to as NTT)  $T = 50^{\circ}\text{K} - 100^{\circ}\text{K}$  for two mixtures. The first is a carbon-oxygen mixture (hereinafter the C-O zone), the second is a helium-iron mixture (hereinafter the Fe-He mixture). For sufficiently intense fluxes of charged particles – products of nuclear decay inside the systems under consideration (0.1MeV – 0.6MeV), the electron energy distribution functions  $f(E)$  of secondary Auger electrons were calculated. Based on the calculation results, the fundamental absence of a functional dependence of  $f(E)$  is proved. It is of a diagrammatic nature and strongly depends on the chemical composition of the mixture, more precisely, on the atomic numbers of the elements. The effects of irradiation of LTP with a CDF plasma by electron and positron flows, the relationship between ionization losses from electrons, positrons and histograms are shown -  $f(E)$ . Based on the results obtained, conclusions are drawn regarding the possibilities of combining Auger and  $\gamma$  spectroscopy methods in modern applied multi-disciplinary ap-*

*plications. The obtained histograms were used to determine how to maintain the gas component of the plasma in the ionized state due to the prevalence of charge exchange reactions over the recombination processes of multiply charged ions resulting from Auger processes.*

**Key Words:** *condensed dispersed phase, low-temperature plasma, Auger processes in plasma and solids.*

**Дойков Д.М., Храпаний С.В.**

**Еволюція електронної функції розподілу по енергіях в запиленій плазмі, що опромінюється жорстким випромінюванням.**

#### АНОТАЦІЯ

*Робота присвячена вивченню розрідженій низькотемпературної плазми (далі НТП) з конденсованої дисперсної фазою (далі КДФ) для характерних низьких термодинамічних температурах (далі НТТ)  $T = 50^{\circ}K - 100^{\circ}K$  для двох сумішей. Перша - вуглецево-киснева суміш (далі С-О-зона), друга гелієво-залізна суміш (далі Fe-He-суміш). Для досить інтенсивних потоків заряджених частинок-продуктів ядерного розпаду всередині розглянутих систем (0.1MeV-0.6MeV) розраховані обчислені електронні функції розподілу по енергіях  $f(E)$  вторинних Оже-електронів. За результатами розрахунків доведено принципову відсутність функціональної залежності у  $f(E)$ . Вона носить діаграмні характер і сильно залежить від хімічного складу суміші, точніше від атомних номерів елементів. Показані наслідки опромінення НТП з КДФ-плазми потоками електронів і позитронів, зв'язок між іонізаційними втратами від електронів, позитронів і гістограмами -  $f(E)$ . На підставі отриманих результатів зроблено висновки щодо можливостей комбінування методів Оже - і  $\gamma$  - спектроскопії в сучасних прикладних багатодисциплінарних додатках. Отримані гістограми використані для визначення способів підтримки газової складової плазми в іонізованому стані за рахунок превалювання реакцій зарядового обміну над рекомбінаційними процесами багатозарядних іонів, що виникають в результаті Оже-процесів.*

**Ключові слова:** *конденсована дисперсна фаза, низькотемпературна плазма, Оже-процеси в плазмі та твердих тілах.*

УДК 537.9 544.72.05 544.77

**Семенов А.К.**

Кафедра теоретичної фізики та астрономії,  
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,  
вул. Дворянська 2, Одеса, 65026, Україна  
E-mail: [a.k.semenov@onu.edu.ua](mailto:a.k.semenov@onu.edu.ua)

## **Вплив неоднорідності міжфазного шару на перколяційну поведінку провідності дисперсних систем типу ізолятор-провідник**

*В даній роботі аналізується вплив неоднорідності профілю електричної провідності міжфазного шару на поведінку електричної провідності систем типу ізолятор-провідник в околі точки перколяції на прикладі експоненціально-спадних (з різними степенями відстані від поверхні частинки до заданої точки в показнику експоненти) профілів. Аналіз проводиться в рамках розвинутої теорії ефективного електричного відгуку невпорядкованих багатофазних систем частинок з морфологією тверде ядро-проникна оболонка, побудованої в рамках методу компактних груп неоднорідностей. Зокрема, аналізуються положення порогу перколяції та ефективні критичні індекси провідності. Також теорія застосовується до обробки експериментальних даних з концентраційної залежності провідності системи KCl-Ag.*

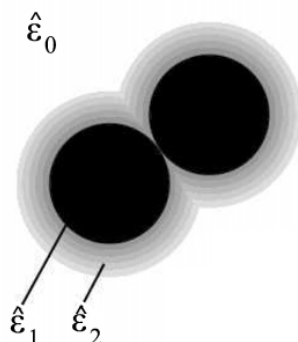
**Ключові слова:** перколяція, провідність, ядро-оболонка, метод компактних груп

**Вступ.** Однією з нагальних сучасних задач матеріалознавства та виробництва є створення дисперсних систем з наперед заданими електричними характеристиками. Типовий фактор, що слід враховувати, є формування міжфазних шарів навколо частинок дисперсної фази: оксидні шари на поверхні металевих частинок [1-3], області просторового заряду в твердих композитних електролітах [4] та аморфізованого полімеру в полімерних композитних електролітах [5], подвійні електричні шари в колоїдах [6] тощо. Електричні властивості таких шарів та їх можливе об'єднання істотним чином впливають на формування ефективних характеристик таких систем [7]. Зокрема, якщо питома провідність таких шарів більша за питому провідність матриці, то вони можуть приводити до появи ефекту електричної перколяції [8].

Ефект електричної перколяції головним чином проявляється у вигляді різкої зміни провідності на вузьких концентраційних інтервалах за рахунок формування високопровідних шляхів (перколяційних кластерів). Останні можуть бути сформовані як за рахунок міжфазних шарів, так і самих частинок. Концентрацію частинок, при якій виникає перколяція, називають порогом перколяції  $c_c$ . В околі цієї точки провідність системи  $\sigma_{eff}$  зазвичай інтерполюють степеневими законами:

$$\sigma_{eff} \sim \begin{cases} (c_c - c)^{-s}, & c < c_c \\ (c - c_c)^t, & c > c_c \end{cases}, \quad (1)$$





**Рис. 1.** Модель тверде ядро-проникна оболонка: біла область – однорідна матриця з діелектричною проникністю  $\hat{\epsilon}_0$ ; чорні області – тверді частинки з проникністю  $\hat{\epsilon}_1$  та радіусом  $R_1$ ; сірі області – вільно проникні оболонки товщиною  $R_1\delta$ , що мають в загальному випадку радіально-неоднорідну проникність  $\hat{\epsilon}_2$ . Всі проникності комплексні та мають структуру (3)

де  $s$  і  $t$  – перколяційні критичні індекси провідності [7,8].

Вплив міжфазних шарів на перколяційні характеристики системи є мало вивченим через те, що перколяція – суттєво багаточастинковий ефект, тому для його опису потрібно знати кореляційні та поляризаційні внески вищих порядків. Це є нетривіальною задачею вже для електрично однорідних шарів, та робить вивчення більш розповсюдженого випадку неоднорідних шарів однією з дуже складних, але нагальних задач теорії електричної перколяції в дисперсних системах.

В роботі [9] побудовано багаточастинкову теорію квазістатичного електричного відгуку неупорядкованих систем з електрично однорідним проникним міжфазним шаром для систем типу ізолятор-провідник (слабко провідна матриця, високопровідні частинки, оболонки з проміжною провідністю) та показана її ефективність для опису провідності та діелектричної проникності таких систем поблизу порогу перколяції. Зокрема, було показано, що поріг перколяції  $c_c$  залежить тільки від геометричних розмірів оболонки, а критичні індекси  $s$  та  $t$  можуть мати широкий спектр значень, які залежать від значень провідностей компонентів системи та концентраційних проміжків, на яких вони визначаються. В даній роботі ми узагальнюємо ці результати на випадок електрично неоднорідних оболонок, з правилом домінування ближчих областей профілю над більш далекими при їх перекритті (див. рис. 1). Розгляд ведеться в рамках добре протестованої теорії [10, 11] на прикладі профілю провідності оболонок виду:

$$\sigma_2(u) = \sigma_{\max} \exp\left[-(u/\delta)^p \ln(\sigma_{\max}/\sigma_{\min})\right], \quad (2)$$

при різних значеннях степеня  $p \geq 1$ , де  $\delta = h/R_1$  – відносна товщина оболонки;  $u = (r - R_1)/R_1$  – відносна відстань від поверхні ядра частинки ( $r$  – відстань від центру ядра);  $\sigma_{\max}$  та  $\sigma_{\min}$  -- значення провідності оболонки при  $u = 0$  та  $u = \delta$ , відповідно. Теорія застосовується для уточненого опису експериментальних даних [1] з концентраційної залежності ефективної квазістатичної провідності

систем частинок Ag з проникними оксидними оболонками, диспергованих в матрицю KCl.

**1. Вихідні теоретичні результати.** Теорія [10, 11] побудована на базі методу компактних груп неоднорідностей (МКГ) [12, 13], який дозволяє врахувати багаточастинкові внески, уникаючи модельної деталізації для їх розрахунку. Розглядаються такі частоти тестуючого поля  $\omega$ , що внесками діелектричних втрат можна знехтувати. Тоді відносні комплексні діелектричні проникності компонентів та системи мають структуру

$$\hat{\epsilon} = \epsilon + i\sigma / \omega e_0, \quad (3)$$

де  $e_0$  – електрична стала;  $\epsilon$  – дійсна частина діелектричної проникності;  $\sigma$  – квазістатична електрична провідність.

Ефективна комплексна проникність  $\hat{\epsilon}_{eff}$  визначається із співвідношення

$$\langle \mathbf{J}(\mathbf{r}) \rangle = -i\omega e_0 \langle \hat{\epsilon}(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = -i\omega e_0 \hat{\epsilon}_{eff} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (4)$$

де  $\mathbf{J}(\mathbf{r})$  та  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  – локальні значення комплексних густини струму та поля. В рамках МКГ середні цих полів для макроскопічно однорідних та ізотропних систем знаходяться [9-13] через квазістатичні ітераційні розв'язки рівняння розповсюдження електромагнітної хвилі в допоміжній системі: вважається, що ефективний електричний відгук дисперсної системи еквівалентний відгуку допоміжної системи, утвореної диспергуванням компонентів першої в деяку однорідну матрицю  $M$  з проникністю  $\hat{\epsilon}_f$ . Ця допоміжна система розглядається, як сукупність макроскопічних областей (компактних груп) з лінійними розмірами, набагато меншими, ніж довжина хвилі тестуючого поля в середовищі. Компактні групи є по суті точковими по відношенню до поля, що дозволяє залишити лише сингулярні внески у внутрішніх пропаторгах та просумувати ітераційні ряди [11,12]. Значення  $\hat{\epsilon}_f$  знаходиться з граничних умов для нормальних компонент полів на межі розділу  $M$  та гомогенізованого середовища та дорівнює  $\hat{\epsilon}_{eff}$  [11].

Для розглядуваної системи отримано [10,11] наступне інтегральне співвідношення для  $\hat{\epsilon}_{eff}$ :

$$\left[1 - \phi(c, \delta_M)\right] \frac{\hat{\epsilon}_0 - \hat{\epsilon}_{eff}}{2\hat{\epsilon}_{eff} + \hat{\epsilon}_0} + c \frac{\hat{\epsilon}_1 - \hat{\epsilon}_{eff}}{2\hat{\epsilon}_{eff} + \hat{\epsilon}_1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{\hat{\epsilon}_2(u) - \hat{\epsilon}_{eff}}{2\hat{\epsilon}_{eff} + \hat{\epsilon}_2(u)} du = 0, \quad (5)$$

де  $c$  – об'ємна концентрація твердих частинок;  $\phi$  – об'ємна концентрація частинок разом з проникними оболонками, що мають відносну товщину  $\delta_M$ . Остання концентрація може бути знайдена статистичними методами [14]:

$$\phi(c, \delta) = 1 - (1 - c) \exp \left[ - \frac{((1 + \delta)^3 - 1)c}{1 - c} \right] \times \exp \left\{ - \frac{3(1 + \delta)^3 c^2}{2(1 - c)^3} \left[ 2 - \frac{3}{1 + \delta} + \frac{1}{(1 + \delta)^3} - \left( \frac{3}{1 + \delta} - \frac{6}{(1 + \delta)^2} + \frac{3}{(1 + \delta)^3} \right) c \right] \right\}. \quad (6)$$

У квазістатичному наближенні, якщо виконуються нерівності

$$|\sigma_{eff} - \sigma_q| \gg \omega e_0 (2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_q), \quad q = 0, 1, 2,$$

отримуємо для провідності:

$$\left[1 - \phi(c, \delta_M)\right] \frac{x_0 - x}{2x + x_0} + c \frac{1 - x}{2x + 1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{x_2(u) - x}{2x + x_2(u)} du = 0, \quad (7)$$

де  $x_i = \sigma_i / \sigma_1$ ;  $x = \sigma_{eff} / \sigma_1$ . Це співвідношення є строгим у статичному випадку та буде використовуватися далі як основне робоче співвідношення.

**2. Поріг перколяції та ефективні критичні індекси.** Для знаходження порогу перколяції  $c_c$  розглянемо, як і у випадку однорідної оболонки [9], систему з непровідною матрицею ( $x_0 = 0$ ). Для такої системи фізичний розв'язок (7) складається з двох віток, що відповідають наступним концентраційним інтервалам: 1) при  $c < c_c$  розв'язок тривіальний  $x = 0$ ; 2) при  $c > c_c$  ненульова ефективна провідність  $x$  знаходиться із співвідношення:

$$-\frac{1}{2} \left[1 - \phi(c, \delta_M)\right] + c \frac{1 - x}{2x + 1} + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c, u)}{\partial u} \frac{x_2(u) - x}{2x + x_2(u)} du = 0. \quad (8)$$

Виходячи з умови неперервного зшивання цих двох віток у точці  $c_c$ , для знаходження положення останньої достатньо покласти у (8)  $x = 0$  та  $c = c_c$ :

$$-\left[1 - \phi(c_c, \delta_M)\right] \frac{1}{2} + c_c + \int_0^{\delta_M} \frac{\partial \phi(c_c, u)}{\partial u} du = 0, \quad (9)$$

що дає рівняння для знаходження  $c_c$ :

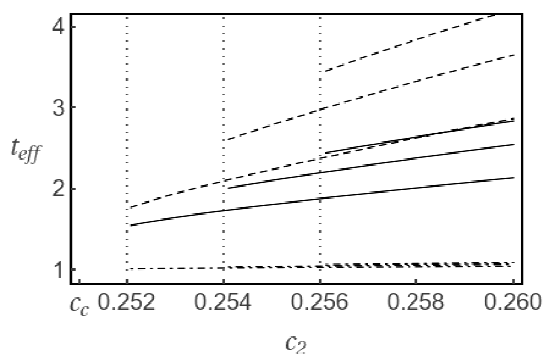
$$\phi(c_c, \delta) = \frac{1}{3}. \quad (10)$$

Воно збігається з раніше знайденим співвідношенням для порогу перколяції в системі частинок з провідними однорідними оболонками [9]. Цей результат підкреслює, що поріг перколяції не залежить від величини і розподілу провідності провідних міжфазних шарів, а визначається їх геометричним розміром.

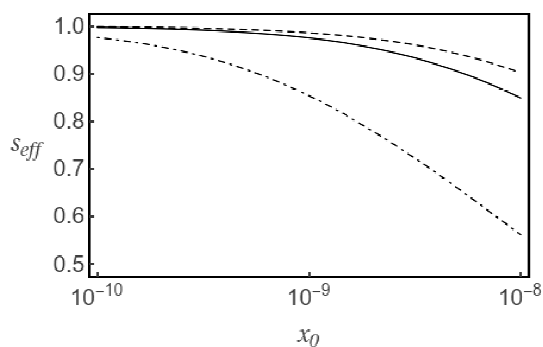
Показники  $t$  і  $s$ , що на практиці вимірюються на деякому проміжку концентрацій  $[c_1, c_2]$ , визначаємо наступним чином:

$$t_{eff} = \ln \frac{\sigma_{eff}(c_2)}{\sigma_{eff}(c_1)} / \ln \frac{c_2 - c_c}{c_1 - c_c}; \quad s_{eff} = -\ln \frac{\sigma_{eff}(c_2)}{\sigma_{eff}(c_1)} / \ln \frac{c_c - c_2}{c_c - c_1}. \quad (11)$$

Для електрично однорідних оболонок залежності індексу  $t_{eff}$  від  $c_2$  та індексу  $s_{eff}$  від  $x_0$  представлені на рис. 2, 3 (штрих-пунктирні лінії). Індекс  $t_{eff}$  за визначенням вводиться при нульовій провідності матриці, тому для виявлення його залежності від  $[c_1, c_2]$  було покладено  $x_0 = 0$ . Профіль (2) при аналізі цього індексу розглядався при  $\sigma_{min} = 10^{-10} \sigma_1$ ,  $\sigma_{max} = \sigma_1$  для двох значень  $p = 1$  та  $p = 2$  (неперервна та штрихована лінії, відповідно). Щоб справджувалася рівність  $\sigma_2(\delta) = \sigma_0$ , до цього профілю додавалось  $(-\sigma_{min})$ . Індекс  $s_{eff}$  за визначенням вводиться для систем з  $x_0 \ll x_2, x_1$ , тому значення параметрів профілю (2) були



**Рис. 2.** Залежність індексу  $t_{\text{eff}}$  від  $c_2$  при  $x_0 = 0$ ,  $\delta = 0.1$  ( $c_c \approx 0.251$ ) та різних значеннях  $c_1$ , що вказані вертикальними точковими лініями. Штрих-пунктирні лінії – дані для однорідного профілю [9] при  $x_2 = 5 \times 10^{-5}$ ; неперервні та штриховані – результати для профілю (2) з доданком  $(-\sigma_{\text{min}})$ , для  $p = 1$  та  $p = 2$ , відповідно, при  $\sigma_{\text{min}} = 10^{-10} \sigma_1$ ,  $\sigma_{\text{max}} = \sigma_1$

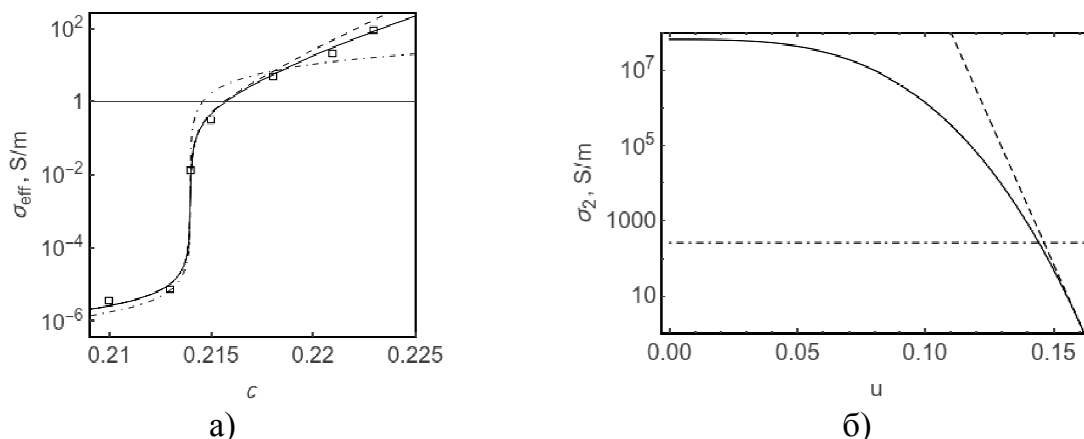


**Рис. 3.** Залежність індексу  $s_{\text{eff}}$  від  $x_0$  при  $c_1 = 0.24$ ,  $c_2 = 0.25$ ,  $\delta = 0.1$  ( $c_c \approx 0.251$ ). Штрих-пунктирна лінія – для однорідного профілю при  $x_2 = 5 \times 10^{-5}$  [9]; неперервна та штрихована – результати для профілю (2), для  $p = 1$  та  $p = 2$ , відповідно, при  $\sigma_{\text{min}} = 5 \times 10^{-5} \sigma_1$ ,  $\sigma_{\text{max}} = \sigma_1$

$\sigma_{\text{min}} = 5 \times 10^{-5} \sigma_1$ ,  $\sigma_{\text{max}} = \sigma_1$  для значень  $p = 1$  та  $p = 2$ , при зміні  $x_0$  від  $10^{-10}$  до  $10^{-8}$ . У порівнянні із залежністю для однорідної оболонки, залежність  $t_{\text{eff}}$  для профілю (2) має більший кут нахилу, що зростає при збільшенні значення  $p$  та дозволяє покрити більшу область значень на фіксованому концентраційному інтервалі. Такі значення  $t_{\text{eff}}$  дійсно проявляється на експерименті [15]. Для  $s_{\text{eff}}$  якісна поведінка теж зберігається; змінюється лише область його значень.

**3. Застосування до експериментальних даних.** В роботі [1] представлені експериментальні дані з концентраційної залежності ефективної квазістатичної провідності систем на основі КСІ з частинками Ag з середнім радіусом приблизно 10 нм. Частинки були виготовлені шляхом випаровування Ag у присутності аргону та кисню задля формування на поверхні частинок тонкої (приблизно 1 нм,  $\delta \approx 0.10$ ) оксидної плівки, що перешкождала частинкам злипатися, але була достатньо тонка та проникна для виникнення контактів метал-метал під великим тиском. Ці частинки додавалися до порошку КСІ, перемішувалися та пресувалися під тиском до твердих зразків.

На рис. 4а представлено обробку цих даних за формулою (7) в рамках моделей з однорідною оболонкою (штрих-пунктирна лінія; див. [9]) та неоднорідною оболонкою (неперервна лінія) з профілем провідності (2) при  $p = 3.2$ ,  $\sigma_{\text{max}} = \sigma_1$ ,  $\sigma_{\text{min}} = 1$  См/м. Значення  $\sigma_{\text{min}}$  відповідає за порядком величини значенню провідності суміші порошоків AgO та Ag<sub>2</sub>O [16]. Електрично неоднорідна структура профілю може відображати ефект тунелювання електронів, для якого залежність провідності від відстані між двома частинками виражається у вигляді експоненціального закону [15]:



**Рис. 4.** а) Залежність ефективної провідності систем KCl-Ag [1] від концентрації частинок Ag в околі порогу перколяції та результати її обробки, використовуючи однорідний профіль при  $x_2 = 4 \times 10^{-6}$ ,  $x_0 = 5 \times 10^{-16}$  [9] (штрих-пунктирна лінія, рис. б) та неоднорідні профілі (2) та (13) при  $p = 3.2$ ,  $\sigma_{\max} = \sigma_1$ ,  $\sigma_{\min} = 1$  См/м,  $x_0 = 7.5 \times 10^{-16}$  (неперервна та штрихована лінії, відповідно, рис. б). Інші параметри:  $\sigma_1 = 6.25 \times 10^7$  См/м,  $\delta = 0.162$  ( $c_c = 0.214$ ).

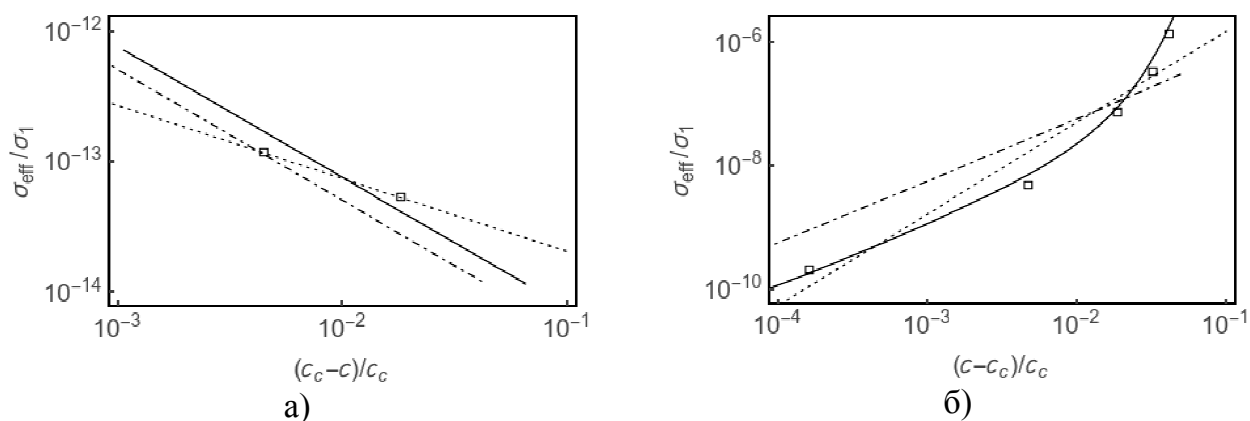
$$\sigma_2(u) = \sigma_{\text{cont}} \exp[-4u / \delta_h], \quad (12)$$

де  $\sigma_{\text{cont}}$  – контактна провідність між частинками;  $\delta_h = \xi / R_1$  - відношення характерної довжини тунелювання  $\xi$ , що має величину порядку кількох нанометрів, до радіусу ядра частинки.. Оцінки значення  $\xi$  за знайденими параметрами знаходяться у межах від 0.4 до 1.0 нанометра для значень  $\sigma_{\text{cont}} = \sigma_1 \div 10^{-5} \sigma_1$ , відповідно. Як буде показано далі, поблизу точки  $u = \delta$  отриманий нами профіль можна досить добре апроксимувати експоненціальним.

Для металевих наночастинок відомим є також так званий spill-out ефект [17] з характерною товщиною шару spill-out електронів порядку сотих нанометра, що відповідає найближчій до ядра області профілю. Як було вказано в [10, 11], різні області профілю мають домінуючу роль на різних інтервалах концентрацій. Зокрема, інтервал, що відповідає найближчій до ядра області, виходить за рамки досліджуваного на експерименті, тож прояв spill-out ефекту в даному випадку не може бути зафіксований за результатами обробки цих експериментальних даних нашою теорією. Дійсно, якщо ми обмежимося лінійним членом у розкладі показника експоненти в (2) в ряд за  $u - \delta$  в околі  $u = \delta$  (див. рис. 4б, штрихована лінія), то отримаємо профіль

$$\sigma_2(u) = \sigma_{\min} \exp[-p \ln(\sigma_{\max} / \sigma_{\min})(u - \delta) / \delta]. \quad (13)$$

При розрахунку  $\sigma_{\text{eff}}$  для цього профілю з тими самими параметрами, що були використані для профілю (2), ми отримаємо досить добре узгодження з експериментом (див. рис. 4а, штрихована лінія), яке можна покращити, зменшивши значення  $p$ . Однак профіль (13) при малих значеннях  $u$  та  $p \neq 1$  має асимптотику, відмінну від асимптотики профілю (2).



**Рис. 5.** Залежність (у логарифмічних масштабах) відносної ефективної провідності систем KCl-Ag [1] від відстані до порогу перколяції в областях а)  $c < c_c$  та б)  $c > c_c$ . Неперервні ( $s_{\text{eff}} \approx 0.99$ ,  $t_{\text{eff}} \approx 1.09 \div 1.60$ ) та штрих-пунктирні ( $s_{\text{eff}} \approx 0.68$ ,  $t_{\text{eff}} \approx 1.00 \div 1.01$ ) лінії – їх обробки, що були представлені на рис. 4; точкові лінії – підгонки методом найменших квадратів ( $s_{\text{eff}} \approx 0.56$ ,  $t_{\text{eff}} \approx 1.48$ ).

Ефективні критичні індекси провідності для цих даних можна відновити із залежності логарифму відносної ефективної провідності від логарифму відстані по концентрації від порогу перколяції в областях  $c < c_c$  та  $c > c_c$  (див. рис. 5). Для індексу  $s_{\text{eff}}$  результат підгонки методом найменших квадратів  $s_{\text{eff}} \approx 0.56$  та результат для однорідної оболонки  $s_{\text{eff}} \approx 0.68$  лежать досить близько. Результат для неоднорідного профілю  $s_{\text{eff}} \approx 0.99$  є близьким до результату моделі самоузгодженого поля в теорії перколяції ( $s = 1$ ). Для індексу  $t_{\text{eff}}$  результат методу найменших квадратів  $t_{\text{eff}} \approx 1.48$  лежить у межах значень, отриманих для неоднорідного профілю,  $t_{\text{eff}} \approx 1.09 \div 1.60$ ; однорідний профіль дає результат моделі самоузгодженого поля  $t_{\text{eff}} \approx 1.00 \div 1.01$ . Всі критичні індекси розраховані для інтервалів  $[c_1, c_2]$ , де значення концентрацій відповідають експериментальним точкам. Відзначимо, що це лише інтерполяційні оцінки, знайдені для дуже незначної кількості точок.

**4. Результати та висновки.** Продемонстровано, що неоднорідність профілю провідності оболонок грає суттєву роль у поведінці ефективної провідності дисперсної системи в околі порогу електричної перколяції. За допомогою обробки експериментальних даних можна встановити, щонайменше якісно, структуру цього профілю та дати інтерпретацію його фізичної природи. Зокрема, в розглянутому нанокompозиті KCl-Ag неоднорідна структура профілю провідності оксидної оболонки може бути результатом механізму тунелювання електронів, що підтверджується виявленою формою профілю провідності оболонки та оцінками характерної довжини тунелювання. Внески в профіль ефектів, які грають роль на високих концентраціях, що не входили в досліджений на експерименті інтервал (наприклад, spill-out ефект), неможливо виявити внаслідок браку необхідних експериментальних даних.

Теоретично продемонстровано неуніверсальність перколяційних критичних індексів провідності для розглянутих модельних систем та їх залежність від характеру неоднорідності профілю. Показано, що положення порогу перколяції в системах з електрично неоднорідним міжфазним провідним шаром залежить лише від товщини оболонки. Ефективність теорії підтверджується результатами її застосування до обробки експериментальних даних.

**Подяка.** Автор висловлює подяку доц. Сушку М.Я. за корисні поради та допомогу при написанні роботи.

### Література:

1. *Chen I.-G., Johnson W.* Electrical conductivity of random silver-potassium chloride composites // *Journal of Materials Science.* – 1986. – Vol. 21. – P. 3162-3166.
2. *Grannan D., Garland J., Tanner D.* Critical Behavior of the Dielectric Constant of a Random Composite near the Percolation Threshold // *Physical Review Letters.* – 1981. – Vol. 46. – P. 375-378.
3. *Mirzaei A., Janghorban K., Hashemi B., Neri G.* Metal-core@metal oxide-shell nanomaterials for gas-sensing applications: a review // *Journal of Nanoparticle Research.* – 2015. – Vol. 17. – P. 1-36.
4. *Uvarov N.F.* Composite solid electrolytes: recent advances and design strategies // *Journal of Solid State Electrochemistry.* – 2011. – Vol. 15. – P. 367–389.
5. *Wieczorek W., Siekierski M.* Composite Polymeric Electrolytes. In: *Knauth P., Schoonman J.* (eds) *Nanocomposites. Electronic Materials: Science and Technology*, vol 10. – Springer, Boston, MA, 2008.
6. *Cruz R.C.D., Segadães A.M., Oberacker R., Hoffmann M.J.* Double layer electrical conductivity as a stability criterion for concentrated colloidal suspensions // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2017. – Vol. 520. – P. 9–16.
7. *Torquato S.* *Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties.* – Springer Science+Business Media, New York, 2002.
8. *Stauffer D., Aharony A.* *Introduction To Percolation Theory: Second Edition.* – Taylor & Francis, 1994.
9. *Sushko M. Ya., Semenov A.K.* Conductivity and permittivity of dispersed systems with penetrable particle-host interphase // *Condensed Matter Physics.* – 2013. – Vol. 16. – № 1. – P. 1-10.
10. *Sushko M. Ya., Semenov A.K.* A mesoscopic model for the effective electrical conductivity of composite polymeric electrolytes // *Journal of Molecular Liquids.* – 2019. – Vol. 279. – P. 677-686.
11. *Sushko M. Ya., Semenov A.K.* Rigorously solvable model for the electrical conductivity of dispersions of hard-core-penetrable-shell particles and its applications // *Physical Review E.* – 2019. – Vol. 100. – P. 052601. – P. 1-14.
12. *Сушко М.Я.* О диэлектрической проницаемости суспензий // *Журнал экспериментальной и теоретической физики.* – 2007. – Т. 132. – С. 478-484.
13. *Sushko M. Ya.* Effective dielectric response of dispersions of graded particles // *Physical Review E.* – 2017. – Vol. 96. – P. 062121. – P. 1-8.
14. *Rikvold P.A., Stell G.* D-dimensional interpenetrable-sphere models of random two-phase media: Microstructure and an application to chromatography // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 1985. – Vol. 108. – P. 158-173.

15. *Balberg I.* Tunneling and nonuniversal conductivity in composite materials // *Physical Review Letters*. – 1987. – Vol. 59. – P. 1305-1308.
16. *Tvarusko A.* The electric resistivity of AgO // *Journal of the Chemical Society* – 1968. – Vol. 115. – P. 1105-1110.
17. *Weick G., Ingold G.-L., Jalabert R.A., Weinmann D.* Surface plasmon in metallic nanoparticles: renormalization effects due to electron-hole excitations // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 74. – 165421. – P. 1-14.

**Semenov A. K.**

### **Effect of inhomogeneity of the interphase layer on the conductivity percolation behavior of insulator/conductor dispersions**

#### **Summary**

*In the present work we analyze the influence of electrical inhomogeneity of the interphase layer on the electric conductivity of insulator-conductor systems in the vicinity of the percolation threshold for the example of exponentially-decaying profiles (with different powers of the distance from the particle's surface to the point of interest in the exponent). The analysis is carried out in terms of the theory of effective electric response of random many-phase systems of particles with the hard-core-penetrable-shell morphology, built with the method of compact groups of inhomogeneities. Particularly, we analyze the position of the percolation threshold and the effective critical exponents for the conductivity. Also, the theory is applied to experimental data for the concentration dependence of the conductivity of KCl-Ag system.*

**Key words:** percolation, conductivity, core-shell, compact groups approach

**Семенов А.К.**

### **Влияние неоднородности межфазного слоя на перколяционное поведение проводимости дисперсных систем типа изолятор-проводник**

#### **Аннотация**

*В данной работе анализируется влияние неоднородности профиля электрической проводимости межфазного слоя на поведение электрической проводимости систем типа изолятор-проводник в окрестности точки перколяции на примере экспоненциально-нисходящих (с разными степенями расстояния от поверхности частицы до заданной точки в показателе экспоненты) профилей. Анализ проводится в рамках развитой теории эффективного электрического отклика неупорядоченных многофазных систем частиц с морфологией твердое ядро-проницаема оболочка, построенной в рамках метода компактных групп неоднородностей. В частности, анализируются положения порога перколяции и эффективные критические индексы проводимости. Также теория применяется к обработке экспериментальных данных по концентрационной зависимости проводимости системы KCl-Ag.*

**Ключевые слова:** перколяции, проводимость, ядро-оболочка, метод компактных групп.



УДК: 621.791; 533.9

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

Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека, г. Одесса

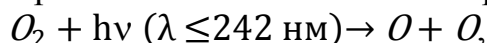
E-mail: dr.v.vishnyakov@gmail.com

## **Ингибирование процесса образования озона при электродуговой сварке металлов в защитном газе.**

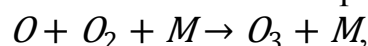
*Экспериментально исследовано влияние компонентного состава защитного газа (Ar, CO<sub>2</sub> и смеси Ar + CO<sub>2</sub>), массового расхода и способа введения присадки калия в зону дуги на концентрацию озона в зоне дыхания сварщика при сварке/наплавке хромоникелевой стали в защитном газе. Установлено, что увеличение содержания CO<sub>2</sub> в защитном газе приводит к уменьшению концентрации токсичного озона, и при использовании только CO<sub>2</sub> в ~7 раз меньше, чем в аргоне. Для всех способов введения присадки калия в зону дуги увеличение массового расхода присадки калия в процессе сварки/наплавки хромоникелевой стали в аргоне приводит к уменьшению концентрации озона в зоне дыхания сварщика. Полученные результаты могут быть использованы для минимизации негативного влияния токсичного озона и при санитарно-гигиенической аттестации рабочих мест сварщиков.*

**Ключевые слова:** сварочный аэрозоль, озон, присадка калия.

Озон (O<sub>3</sub>) является одним наиболее токсичных газов, образующихся при электродуговой сварке плавящимся и неплавящимся электродами в защитном газе (ПДК=0,1 мг/м<sup>3</sup>). Озон образуется при воздействии ультрафиолетового излучения (УФИ) сварочной дуги с длиной волны менее 242 нм на кислород воздуха [1, 2]. Под действием коротковолнового УФИ кислород разлагается:

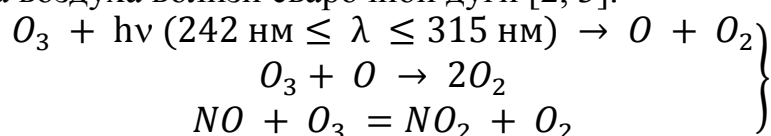


затем, в результате трёхчастичных столкновений образуется озон:



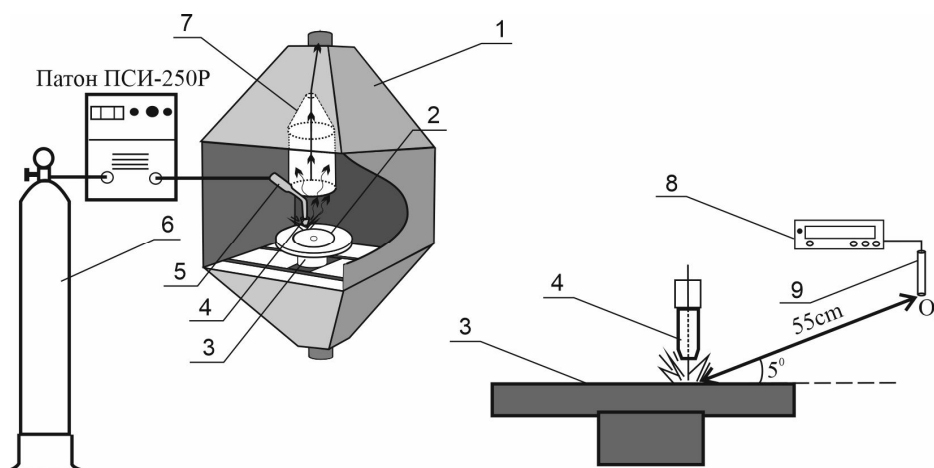
где  $M = O_2, N_2$  – третья молекула.

Параллельно с образованием, озон расходуется в реакциях его фотолиза при воздействии УФИ с  $242 \leq \lambda \leq 315$  нм, взаимодействия с атомарным кислородом и оксидом азота NO, который образуется при высокотемпературном окислении азота воздуха вблизи сварочной дуги [2, 3]:



Следовательно, концентрация озона ( $C_{\text{озон}}$ ) на рабочем месте сварщика определяется балансом между образованием и расходом озона и зависит от интенсивности и спектрального состава УФИ. Озон образуется везде, где интенсивность УФИ с  $\lambda \leq 242$  нм превышает интенсивность УФИ с  $242 \leq \lambda \leq 315$  нм. Спектральный состав и интенсивность УФИ зависит от условий сварки, в частности, силы тока и напряжения дуги, диаметра проволоки, компонентного состава сварочных материалов и защитного газа [4, 5].

Для снижения  $C_{\text{озон}}$  в работах [4, 6] предложено добавлять небольшое ко-



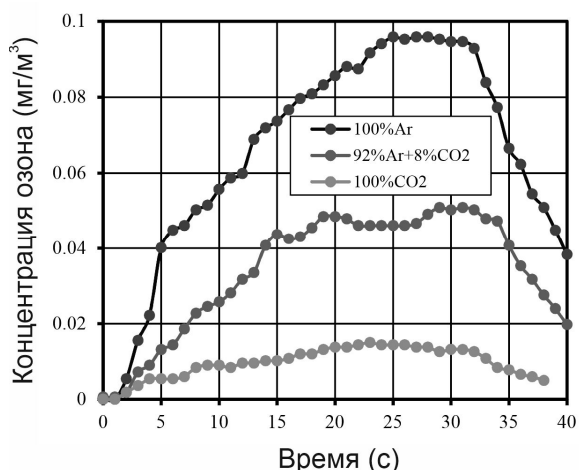
**Рис. 1.** Принципиальная схема экспериментальной установки: 1 – сварочная камера, 2 – валик наплавленного металла, 3 – вращающийся диск, 4 – сопло сварочной горелки, 5 – сварочная горелка, 6 – баллон с защитным газом, 7 – воздухозаборник, 8 – газоанализатор Элан-О<sub>3</sub>, 9 – пробоотборник.

личество (0.03 об.%) восстановительных газов NO или C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в защитный газ Ar. Однако в результате химических реакций этих восстановительных газов с озоном, C<sub>озон</sub> значительно уменьшилась только в той области, где защитный газ смешивается с окружающим воздухом, то есть вблизи дуги, а в зоне дыхания сварщика (40-60 см от дуги) - не изменилась.

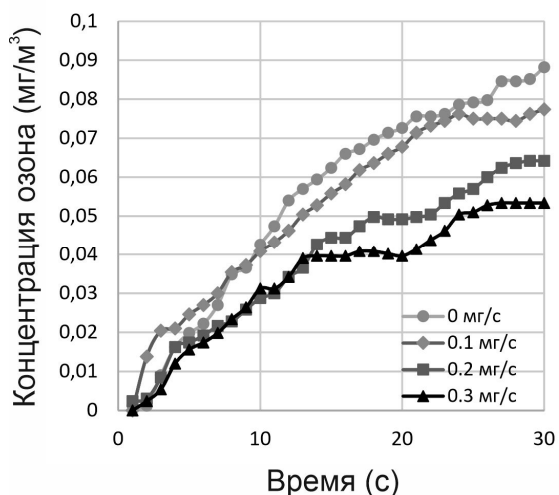
В настоящей заметке представлены результаты измерений концентрации озона в зоне дыхания сварщика при сварке хромоникелевой стали в защитном газе, а также зависимости C<sub>озон</sub> от компонентного состава защитного газа (Ar, CO<sub>2</sub> и смесь Ar+CO<sub>2</sub>) и массового расхода присадки калия, которая вводится в зону дуги. Низкий потенциал ионизации калия (4.3 eV) должен обеспечить поглощение УФИ с энергиями фотонов  $h\nu \geq 4,3$  эВ, что соответствует длине волны  $\lambda \leq 288$  нм.

Принципиальная схема экспериментальной установки приведена на рис.1. Исследования проводили в сварочной камере с вытяжной вентиляцией над местом наплавки (расход удаляемого воздуха 1,7 м<sup>3</sup>/мин). Наплавку выполняли на вращающиеся (1об/мин) диски (диаметр 220 мм, толщина 15 мм) из хромоникелевой стали 08X18Н9 при помощи сварочной горелки, установленной вертикально так, что ее сопло находилось на расстоянии 13 мм от диска. В качестве источника питания сварочной дуги применяли инверторный цифровой выпрямитель Патон ПСИ-250Р.

Измерения проводили в диапазоне рекомендованных режимов наплавки стали 08X18Н9 проволокой Св04X19Н9 диаметром 0,8 мм: напряжение дуги  $U=23$  В; сварочный ток (постоянный при обратной полярности)  $I = 90 \pm 5$  А; скорость подачи проволоки  $v = 10$  см/с; скорость наплавки 6,5 мм/с; защитный газ (Ar, CO<sub>2</sub> и смесь 92%Ar+8%CO<sub>2</sub>) со скоростью 12 л/мин подавался из баллонов. Измерения массовой концентрации озона с частотой 1 гц и относительной погрешностью 20% осуществляли газоанализатором непрерывного действия «Элан-О<sub>3</sub>» с электрохимическим детектором, через который пропускали до-



**Рис. 2.** Изменение показаний газоанализатора в процессе (продолжительность 30 с) и после прекращения наплавки



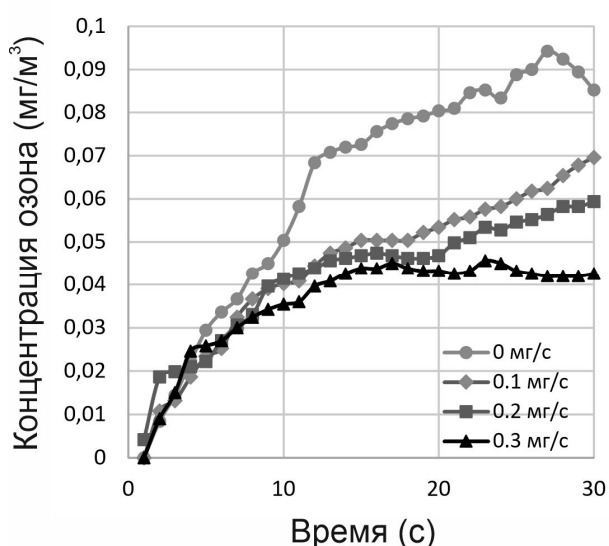
**Рис.3.** Изменение показаний газоанализатора в процессе (продолжительность 30 с) наплавки в зависимости массового расхода калия (способ №1).

зированный поток анализируемого воздуха. Для отбора проб воздуха с объёмной скоростью 0,3 л/мин использовали стеклянный пробоотборник с тефлоновыми соединительными трубками (PTFE 4/2), устойчивыми к воздействию озона и УФ. Характерное время транспортного запаздывания изменения концентрации озона в детекторе ~2 с, а интервал времени, в течение которого показания газоанализатора достигают 90% значения концентрации в точке измерения ~20 с. Поэтому наплавка проводилась в течении 30 с, а массовую концентрацию озона определяли после стабилизации показаний газоанализатора ( $t \geq 25c$ ). Пробоотборник газоанализатора был установлен на высоте 1.5 м от пола, под углом  $\alpha = 5^\circ$  к поверхности вращающегося диска и на расстоянии 0.55 м от сварочной дуги (расстояние вытянутой руки сварщика).

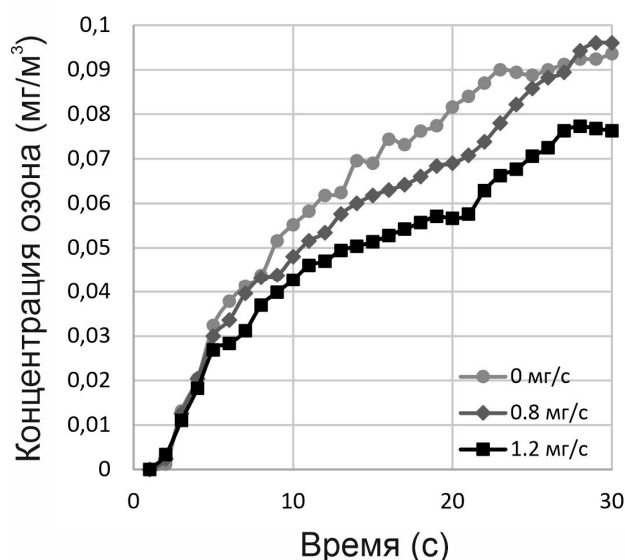
Введение присадки калия в зону дуги осуществляли тремя способами:

- 1) Водный раствор карбоната калия равномерно наносили на прогнозируемую поверхность наплавленного валика шва и вращающийся диск был высушен перед началом измерений. Расчет массового расхода калия в процессе наплавки проводили по данным о скорости наплавки, площади поверхности сварного шва и концентрации раствора (**способ №1**).
- 2) Водный раствор карбоната калия равномерно наносили на проволоку методом ее смачивания. Кювета с ватой, смоченной раствором, была установлена перед контактным наконечником сварочной горелки. Массовый расход калия определяли путем измерения изменения массы кюветы за время наплавки и скорости подачи проволоки (**способ №2**).
- 3) Введение калия в защитный газ (Ar) осуществлялось с помощью пневматического медицинского небулайзера (Vega Technologies Inc.) по методике [7] (**способ №3**).

Зависимость показаний газоанализатора «Элан-О3» от компонентного состава защитного газа в процессе (продолжительность 30 с) и после прекращения наплавки приведены на рис. 2.



**Рис.4.** Изменение показаний газоанализатора в процессе (продолжительность 30 с) наплавки в зависимости массового расхода калия (способ №2).



**Рис.5.** Изменение показаний газоанализатора в процессе (продолжительность 30 с) наплавки в зависимости массового расхода калия (способ №3).

**Таблица 1.** Массовая концентрация озона ( $C_{\text{озон}}$ ) в зоне дыхания сварщика в зависимости от массового расхода калия.

| Массовый расход калия, мг/с | $C_{\text{озон}}$ , мг/м <sup>3</sup> (относительное уменьшение $C_{\text{озон}}$ ) |             |             |
|-----------------------------|---|-------------|-------------|
|                             | способ №1   | способ №2   | способ №3   |
| 0                           | 0.087 (1)   | 0.092 (1)   | 0.094 (1)   |
| 0.1                         | 0.076 (1.1)   | 0.065 (1.4) | -           |
| 0.2                         | 0.064 (1.4)   | 0.058 (1.6) | -           |
| 0.3                         | 0.052 (1.7)   | 0.041 (2.2) | -           |
| 0.8                         | -   | -           | 0.095 (1)   |
| 1.2                         | -   | -           | 0.078 (1.2) |

Как следует из рис. 2 массовая концентрация озона в зоне дыхания сварщика (после стабилизации показаний газоанализатора,) при наплавке хромоникелевой стали 08X18H9 проволокой Св04Х19Н9 составляет: - в Ar -  $C_{\text{озон}}=0,094$  мг/м<sup>3</sup>, в смеси 92% Ar+8% CO<sub>2</sub> -  $C_{\text{озон}}=0,048$  мг/м<sup>3</sup> и в CO<sub>2</sub> -  $C_{\text{озон}}=0,014$  мг/м<sup>3</sup>. Таким образом использование в качестве защитного газа смеси 92% Ar+8% CO<sub>2</sub> при сварке/наплавке хромоникелевой стали позволяет в 2 раза уменьшить концентрацию токсичного озона в зоне дыхания сварщика. Однако технологические возможности уменьшения концентрация озона путем изменения компонентного состава защитного газа ограничены - необходимо учитывать возможные изменения свариваемости металлов и качества сварных соединений.

Изменение показаний газоанализатора «Элан-О3» в зависимости от массового расхода калия в процессе (продолжительность 30 с) наплавки хромоникелевой стали 08X18H9 в Ar приведены на рис. 3-5, а массовая концентрация озона в зоне дыхания сварщика (после стабилизации показаний газоанализатора) в табл. 1.

Как следует из табл. 1 для всех способов увеличения массового расхода присадки калия в процессе аргонодуговой наплавки приводит к уменьшению концентрации озона в зоне дыхания сварщика. Наиболее эффективным способом (уменьшение в 2,2 раза) является введение присадки калия с массовым расходом 0,3 мг/с в зону дуги путем смачивания электродной проволоки водным раствором поташи. При этом присадка калия (0,3мг/с) не влияет на химический состав наплавленного металла и внешний вид наплавленного валика шва. Следует также отметить, что подача калия в аргон дает существенно меньший эффект, по сравнению с другими способами введения присадки калия в зону дуги, что связано с меньшей эффективностью поглощения УФИ калием в результате его перемешивания с защитным газом.

Таким образом, для улучшения условий труда сварщика при аргонодуговой сварке металлов можно рекомендовать вводить присадку калия (~0,04 масс. %) в состав электродной проволоки на этапе её производства.

#### Литература:

1. *Lunau F.W.* Ozone in Arc Welding // *Annals of Occupational Hygiene.* – 1967. – Vol.10, № 3. – P. 175–188.
2. *Dohan J.M., Masschelein W.J.* The photochemical generation of ozone: Present state-of-the-art // *Ozone: Science and Engineering.* – 1987 – Vol. 9, № 4. – P. 315-334.
3. *Matsumi Y., Kawasaki M.* Photolysis of atmospheric ozone in the ultraviolet region // *Journal of Chemical Reviews.* – 2003. – Vol. 103, № 12. – P. 4767-4781.
4. *Dennis J.H., Mortazavi S.B., French M.J., Hewitt P.J., Redding C.R.* The effects of welding parameters on ultra-violet light emissions, ozone and Cr(VI) formation in MIG welding // *Annals of Occupational Hygiene.* – 1997. – Vol. 41. – P. 95-104.
5. *Bauer S., Janßen M., Schmitz M., Ott G.* Mathematical modeling of optical radiation emission as a function of welding power during gas shielded metal arc welding // *Health Physics.* – 2017. – Vol. 113, № 5. – P. 335-346.
6. *Dennis J.H., French M.J., Hewitt P.J., Mortazavi S.B., Redding C.A.J.* Control of exposure to hexavalent chromium and ozone in gas metal arc welding of stainless steels by use of a secondary shield gas // *Annals of Occupational Hygiene.* – 2002. – Vol. 46, №. 1. – P. 43–48.
7. *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. І., Кіро С. А., Опря М. В., Еннан А. А.**  
**Інгібування процесу утворення озону при електродуговому зварюванні металів в захисному газі.**

**АНОТАЦІЯ**

*Експериментально досліджено вплив компонентного складу захисного газу (Ar, CO<sub>2</sub> та суміші Ar+CO<sub>2</sub>), масової витрати і способу введення присадки калію в зону дуги на концентрацію озону в зоні дихання зварника при зварюванні/наплавленні хромонікелевої сталі в захисному газі. Концентрацію озону вимірювали газоаналізатором безперервної дії «Елан-О3» з електрохімічним детектором на відстані 0,55 см від точки зварювання (відстань витягнутої руки зварника). Встановлено, що збільшення вмісту CO<sub>2</sub> в захисному газі призводить до зменшення концентрації токсичного озону, і при використанні тільки CO<sub>2</sub> в ~ 7 разів менше, ніж - Ar. Для всіх способів введення присадки калію у зону дуги збільшення масової витрати присадки калію в процесі зварювання/наплавлення хромонікелевої сталі у Ar призводить до зменшення концентрації озону в зоні дихання зварника. Ефективність способів введення присадки калію в зону дуги збільшується в наступному порядку: при пневматичному розпорошенні розчину поташу в Ar << при нанесенні розчину на прогнозовану поверхню зварного шва < при змочуванні розчином електродної проволочки. Отримані результати можуть бути використані з метою мінімізації негативного впливу токсичного озону і при санітарно-гігієнічній атестації робочих місць зварників.*

**Ключові слова:** зварювальний аерозоль, озон, присадка калію.

**Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Oprya M.V., Ennan A.A.**  
**Inhibition of ozone formation in gas metal arc welding.**

**SUMMARY**

*The influence of shielding gas component composition (pure Ar, pure CO<sub>2</sub> and mixture Ar + CO<sub>2</sub>), mass rate of potassium additional agent and its injecting method on the ozone concentration in breathing zone are studied experimentally during the gas metal arc welding. Potassium injection into the arc zone was carried out in three different ways: via wetting the electrode wire or welding disk by aqueous solution of potassium carbonate, or by premix of the droplets of such a solution with shielding gas. Gas analyzer with electrochemical detector ELAN-O<sub>3</sub> was used for the measurement of ozone mass concentration in air with relative error 20%. The air sampler was located on the distance of 55 cm from arc. It was detected that increase of CO<sub>2</sub> content in shielding gas leads to decrease of ozone concentration down to 7 times, when pure CO<sub>2</sub> is used. The increase of potassium additional agent injecting mass rate leads to decrease of ozone concentration in breathing zone for any method of potassium injection. The effect of potassium influence is different for the different injecting methods. Addition of potassium via wetting the electrode wire or workpiece by aqueous solution of potassium carbonate is more effective than via its premix with shielding gas. These results can be used for minimization of ozone hazard during the gas metal arc welding.*

**Key words:** welding aerosol, ozone, potassium additional agent.

УДК 621.762

**Копыт Н.Х., Семенов К.И., Копыт Н.Н.**

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,

Проблемная лаборатория физики аэродисперсных систем

E-mail: nikkopyt@onu.edu.ua

## **Электрообмен в системе конденсированная дисперсная фаза и нагретая частица титана**

*Представлены результаты исследований частиц титана с размером 10 – 100 мкм, нагретых выше температуры плавления. Приведена схема и фотографии экспериментальной установки, которая состоит из генератора нагретых частиц титана, блока температурных измерений, включающего в себя фотоэлектрический датчик температуры движущихся частиц, блока измерения электрического заряда, состоящего из вертикальных плоских параллельных заряженных металлических пластин, блока измерения скорости движения частиц. Экспериментально показано, что вокруг таких частиц образуется конденсированная дисперсная фаза, к-фаза, которая при движении частиц в воздушной среде состоит из наночастиц окислов титана. Результаты электронномикроскопического исследования конденсированной дисперсной фазы показали, что размер частиц конденсированной дисперсной фазы лежит в пределах 5 - 100 нм и зависит от начальных условий. Приведены теоретические расчеты, определяющие электрообмен в системе нагретая сферическая частица и окружающая ее конденсированная дисперсная фаза, которые показали совпадение с экспериментальными данными в пределах ошибки измерений, а заряд частиц оказался порядка сотен тысяч - миллиона зарядов электрона. Теоретическое исследование кинетики термоэмиссионной зарядки частиц титана показало, что время накопления 95% равновесного заряда частицы при температурах 3000 – 2200 К соответственно составило 14 нс – 33 мкс. При температуре 2000 К время накопления 85 % равновесного заряда составило 240 мкс. При температуре 1400 К время накопления 91% равновесного заряда той же частицы составляет 610 мкс. Проведенные оценки показали, что за время релаксации заряда для частицы титана при температуре большей 1400 К последнее практически не меняется. Это позволяет считать процесс термоэмиссионной зарядки частиц в данных условиях квазистационарным. Полученные результаты могут быть использованы в исследованиях процессов электрообмена в аэродисперсных системах при высоких температурах. Развитая модель термоэлектронной зарядки частиц позволяет в дальнейшем использовать её для моделирования поведения к-фазы вблизи нагретых частиц, а также для других целей. Полученные результаты показывают удовлетворительное соответствие между экспериментальными и расчетными значениями заряда.*

**Ключевые слова:** слова: титан, оксид титана, горение, обмен зарядов, наночастицы

**Введение.** По распространённости в конструкционных материалах титан находится на четвёртом месте после Al, Fe и Mg. Во -первых, Ti – лёгкий, высокопрочный и коррозионностойкий конструкционный материал, применяемый в экстремальных условиях [1], в химических реакторах, и т. п.). Во-вторых, Ti – пирофорное металлическое горючее. Таким образом Ti используется в составе пиротехнических композиций [2] и в композициях технологического горения [3]. Исследуются возможности использования Ti в ракетном топливе [4] и во

взрывчатых смесях промышленного или технологического назначения [5]. Вследствие многообразного применения  $Ti$ , исследования его воспламенения и горения весьма актуальны. В том числе, актуальны исследования образование конденсированной дисперсной фазы (к-фазы) вокруг частиц металлической частицы. В частности, важны исследования электрообмена вблизи частицы с размером 10 – 100 микрон [6, 7], нагретой до температуры в тысячи градусов, именно это было целью данной работы, что способствует развитию и оптимизации одного из путей производства наночастиц. В зависимости от химического состава окружающей среды, можно получить как наночастицы чистого металла, так и наночастицы металлических оксидов. Мы проводим исследования на примере изучения характеристик наночастиц рутила, которые широко используются в легких защитных структурах, влияют на бактериальные эндоспores, в полупроводниках для создания запрещенной зоны шириной 3.23 и 3.06 эВ. Частицы расплавленного титана с диаметром около ста микрон производились электрической дугой из проволоки титана. После образования и движения в воздухе, частица и к-фаза улавливались на подложку. Результаты химического анализа показали формирование 7 различных фаз гомологического ряда рутила. В чистом кислороде и давлении 101 кПа формировались наночастицы рутила. Наличие электрического заряда на частице влияет на процесс массообмена при горении металлизированных топлив, а также на процесс коагуляции в высокотемпературных дисперсных системах [8, 9], что, в свою очередь, влияет на полноту сгорания частиц топлива. Исследование электрообмена таких систем ведется интенсивно, тем не менее, достаточно полного представления об электрофизических процессах, протекающих в них нет, что послужило целью данной работы. В данной работе проведение анализа влияния теплообмена поверхности частиц титана с К-фазой, двухфотонные процессы, вопросы коагуляции частиц К-фазы и многие прочие эффекты было решено не затрагивать, в основном, по причине ограничения редакцией объема статьи, но авторами планируется затронуть обозначенные вопросы в следующих статьях.

**Результаты.** Экспериментальная установка, описанная в [4], приведена на рис. 1. Установка содержала: 1 – генератор нагретых частиц; 2 – блок питания; 3 – разделительный трансформатор; 4 – сосуд, в котором происходит движение частиц; 5 – электростатический вольтметр; 6 – высоковольтный генератор; 7 – блок питания; 8 – баллон с азотом; 9 – кран; 10 – ротаметр; 11 – водяной затвор; 12 – разделительная перегородка; 13 – подъёмный механизм; 14 – упоры; 15 – открывающиеся приспособления; 16 – крышка; 17 – микроскоп; 18 – фотоаппарат; 19 – обтюратор; 20 – блок питания; 21 – лампа; 22 – фотодиод; 23 – компаратор; 24 – частотомер; 25 – пирометр; 26 – запоминающий осциллограф типа С8-17; 27 – фотоаппарат; 28 – подложка для улавливания частиц.

Исследование параметров к-фазы проводилось на рентгеновском дифрактометре ДРОН - 3.0, который позволил определить фазы и параметры их решётки. Фотографирование показало, что облако наночастиц, окружающих сферическую нагретую частицу, имеет цилиндрическую симметрию. Осаждение частиц на подложку в электростатическом поле выявил различия в знаках заря-



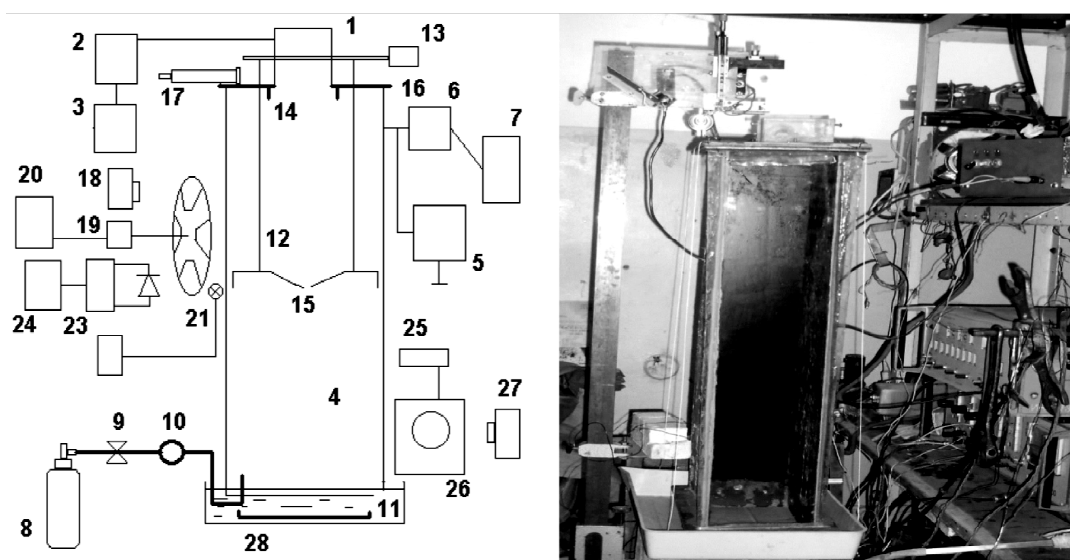


Рис.1. Схема (слева) и фотография (справа) экспериментальной установки

да наночастиц к-фазы в зависимости от их расстояния от центральной частицы. Плотность наночастиц в "хвосте" к-фазы падает в 3-6 раз, а концентрация наночастиц зависит от начальной температуры центральной частицы. Исследования наночастиц, осажденных на подложку, показали, что их размер лежит в пределах 5 - 100 нм и зависит от начальных условий, см. рис. 2. Результаты измерений заряда нагретой частицы титана приведены на рис. 3 (экспериментальные значения обозначены кружками). Для расчета заряда необходимы были данные о температуре частицы, экспериментальная зависимость которой от времени движения приведена на рис. 4 и определялась методом, предложенным в [10, 11].

Процесс термоэмиссионной зарядки сферической металлической частицы идет при высокой температуре получаемой в дуге частицы, которую в дальнейшем будем обозначать как  $T_1$ .

Экспериментальные данные термоэмиссионной зарядки частиц титана с радиусом  $r = 125$  мкм показывают, что при температуре частицы порядка

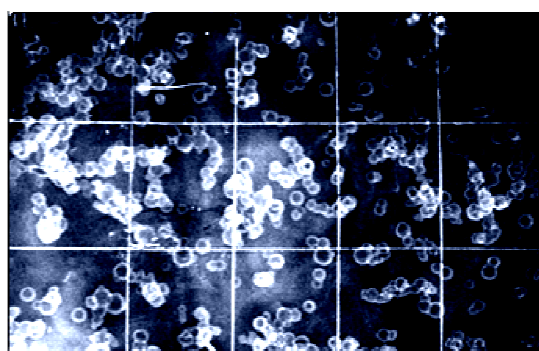


Рис. 2. Фотография участка к-фазы, осажденной на подложку (получена с использованием электронного просвечивающего микроскопа при увеличении 20000).

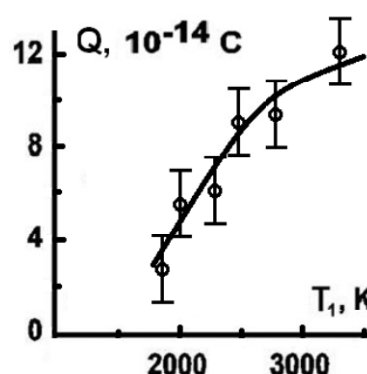


Рис. 3. Экспериментальные (черные прямоугольники) и расчетные (сплошная линия) зависимости равновесного заряда на сферической частице титана

1000 К их заряду составляет  $Q \sim 10^{-13}$  Кл, т.е. величину того же порядка, что и для частиц меди с  $r = 117$  мкм, тантала с  $r = 185$  мкм, представленные в работах [5, 7], данные по свойствам титана брались в [12, 13]. Результаты согласуются с данными в [14 - 16]. При таких условиях выполняется соотношение  $e\phi > kT_1$ , где  $\phi = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r}$ ,  $e$  – заряд электрона,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T_1$  – температура поверхности частицы  $Q$  – заряд частицы,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $r$  – радиус частицы. Это позволяет считать электростатическое поле частицы в процессе ее термоэмиссионной зарядки доминирующим.

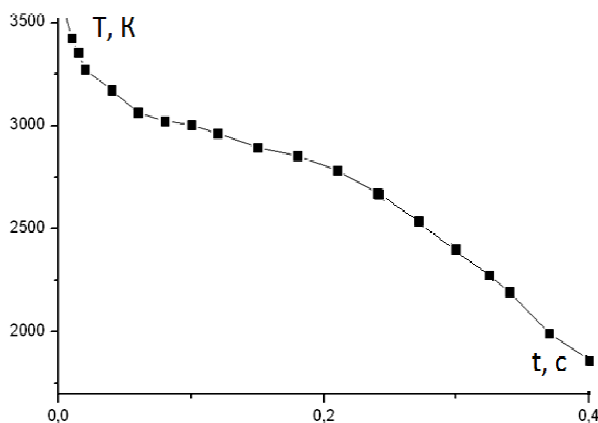


Рис. 4. Экспериментальные зависимости температуры получаемой в дуге частицы титана

Уравнение термоэмиссионной зарядки сферической частицы радиусом  $r$ , окруженной к-фазой в области ее отрицательного заряда имеет вид [17 - 19]

$$\frac{dQ}{dt} = \pi r^2 n_e \bar{v}_e \left[ 1 - \frac{e l_1}{4\pi k T_2 \epsilon_0 r^2} \left( Q^{1/2} - \frac{r e^{1/2}}{2 l_1} \right)^2 \right] - 4\pi r^2 A T_1^2 \exp\left( \frac{\Delta A_1 - A_1}{k T_1} \right). \quad (1)$$

Здесь:  $n_e$  – концентрацию электронов у поверхности частицы,  $A$  постоянная Ричардсона Дешмана,  $\bar{v}_e = (8kT_2 / \pi m_e)^{1/2}$  – средняя скорость теплового движения электронов,  $l_1 = (l_0 / T_0) T_1$  – ширина кинетической зоны частицы (где электроны движутся практически без столкновений),  $l_0$  – ширина кинетической зоны при  $T_0 = 300$  К,  $n_e$  – концентрация электронов на границе образования к-фазы,  $A_1$  – работа выхода электрона с поверхности частицы. Если предположить, что электростатическое поле в непосредственной близости от поверхности частицы однородно, то в соответствии с данными работы [14]

$$\Delta A_1 = 2 E x_m. \quad (2)$$

Здесь  $E = Q / 4\pi\epsilon_0 r^2$  – напряжённость электростатического поля на поверхности частицы,  $x_m$  – координата максимума потенциального барьера, обусловленного суперпозицией электростатического поля частицы и поля зеркального отображения заряда электрона

$$x_m = \sqrt{\frac{e}{16\pi\epsilon_0 E}}. \quad (3)$$

Подставляя  $e$  и  $x_m$  в выражение (2), получим значение  $\Delta A_1$  в явном виде

$$\Delta A_1 = \frac{Q^{1/2} e^{3/2}}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (4)$$

Уравнение зарядового равновесия частицы с окружающей её нанодисперсной к-фазой можно получить из (1), полагая  $dQ/dt = 0$

$$\pi r^2 en_e \bar{v}_e \left[ 1 - \frac{el_1}{4\pi k T_2 \varepsilon_0 r^2} \left( Q^{1/2} - \frac{re^{1/2}}{2l_1} \right)^2 \right] = 4\pi r^2 AT_1^2 \exp \left( \frac{Q^{1/2} e^{3/2}}{4\pi k T_1 \varepsilon_0 r} - \frac{A_1}{kT_1} \right). \quad (5)$$

Для отрицательного заряда частицы, величина которого удовлетворяет неравенству  $0 \leq Q \leq er^2/4l_1^2$  потенциальный барьер внутри кинетической зоны отсутствует и уравнение (5) упрощается

$$\pi r^2 en_e \bar{v}_e = 4\pi r^2 AT_1^2 \exp \left( \frac{Q^{1/2} e^{3/2}}{4\pi k T_1 \varepsilon_0 r} - \frac{A_1}{kT_1} \right). \quad (6)$$

Из уравнения (6) получим зависимость величины равновесного отрицательного заряда частицы от ее температуры  $T_1$ .

$$Q = \left[ \frac{4\pi \varepsilon_0 r k T_1 \ln \frac{en_e \bar{v}_e \exp(A_1 / kT_1)}{4AT_1}}{e^{3/2}} \right]^2. \quad (7)$$

После того, как температура частицы  $T_1$  опустится до значения  $T_2$ , к-фаза образуется непосредственно у поверхности частицы. В уравнении (5) вместо  $T_2$  будет фигурировать  $T_1$ .

$$\pi r^2 en_e \bar{v}_e \left[ 1 - \frac{el_1}{4\pi k T_1 \varepsilon_0 r^2} \left( Q^{1/2} - \frac{re^{1/2}}{2l_1} \right)^2 \right] = 4\pi r^2 AT_1^2 \exp \left( \frac{Q^{1/2} e^{3/2}}{4\pi k T_1 \varepsilon_0 r} - \frac{A_1}{kT_1} \right), \quad (8)$$

где  $\bar{v}_e = (8kT_1 / \pi m_e)^{1/2}$ .

Уравнение термоэмиссионной зарядки частицы в положительной области имеет вид

$$\frac{dQ}{dt} = 4\pi r^2 AT_1^2 \exp \left( \frac{A_1 + \frac{Qe}{4\pi \varepsilon_0 r}}{kT_1} \right) - \pi r^2 n_e e \bar{v}_e. \quad (9)$$

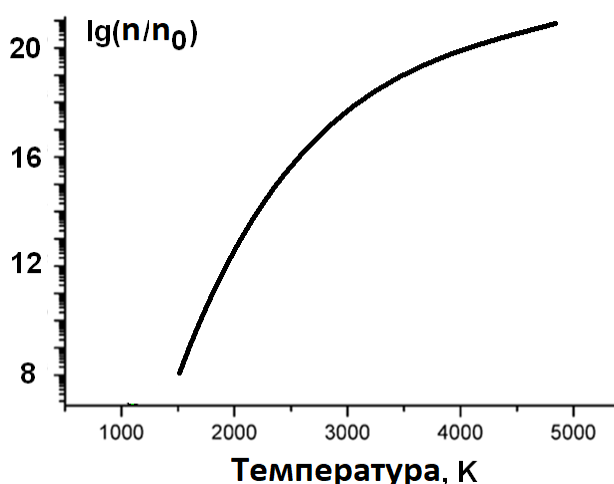
Уравнение зарядового равновесия частицы с к-фазы получим из (9), полагая  $\frac{dQ}{dt} = 0$ :

$$4\pi r^2 AT_1^2 \exp \left( \frac{A_1 + \frac{Qe}{4\pi \varepsilon_0 r}}{kT_1} \right) = \pi r^2 n_e e \bar{v}_e. \quad (10)$$

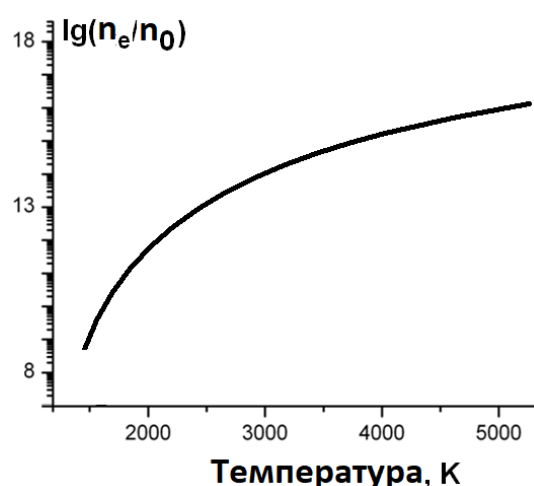
Из уравнения (10) получим зависимость величины положительного заряда частицы от ее температуры  $T_1$

$$Q = \frac{4\pi \varepsilon_0 r k T_1 \ln \frac{4AT_1^2}{n_e e \bar{v}_e} - \frac{4\pi \varepsilon_0 r A_1}{e}}{e}. \quad (11)$$

Интегрируя уравнение (9), получаем зависимость величины положительного заряда частицы от времени



**Рис 5.** Зависимость логарифма относительной концентрации к-фазы от температуры.



**Рис 6.** Зависимость логарифма относительной концентрации электронов в к-фазе от температуры частицы.

$$t = \frac{4kT_1\varepsilon_0}{re^2n_e\bar{v}_e} \ln \frac{4AT_1^2 \exp\left(-\frac{A_1}{kT_1}\right) - en_e\bar{v}_e}{4AT_1^2 \exp\left(-\frac{A_1}{kT_1}\right) - en_e\bar{v}_e \exp\left(\frac{Qe}{4\pi kT_1\varepsilon_0 r}\right)} \quad (12)$$

Характерный размер частиц определяется радиусом равновеликого по массе шара  $r_{кф}=r_w N^{1/3}$ . Здесь  $r_w=(3\mu/4\pi\rho)^{1/3}$  радиус Вигнера-Зейтца,  $\mu$  – масса молекулы оксида,  $\rho$  – макроскопическая плотность оксида. Расчеты показывают, что характерный размер частиц к-фазы  $TiO_5$  составляют  $2,12 \cdot 10^{-9}$  м.

Зависимость концентрации частиц к-фазы у поверхности частицы от ее температуры  $T_1$  в интервале  $T_{кун} \geq T_1 \geq T_{плав}$  найдем с использованием уравнения Клапейрона-Клаузиуса

$$n_{kf} = \frac{P_{atm}}{kZNT_1} \exp \frac{L}{R} \left( \frac{1}{T_{kip}} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (13)$$

При температуре частицы  $T_1 < T_{плав}$  аналогичная зависимость имеет вид

$$n_{kf} = \frac{P_{плав}}{kZNT_1} \exp \frac{L + \Delta L}{R} \left( \frac{1}{T_{плав}} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (14)$$

Здесь  $T_{плав}$  и  $T_{кун}$  – соответственно температура плавления и кипения металла,  $P_{atm}$  и  $P_{плав}$  – соответственно нормальное атмосферное давление и давление насыщенных паров металла при температуре плавления,  $L$  и  $\Delta L$  – соответственно молярная теплота парообразования при температуре кипения и молярная теплота плавления металла,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $Z$  – количество атомов металла в одной молекуле оксида металла. Расчётная зависимость концентрации к-фазы от температуры частицы приведена на рис. 5. Соотношение между концентрациями заряженных и нейтральных частиц в к-фазе определяется уравнением Саха

$$n_e n_i / n_n = 2 \left( 2\pi m_e kT / h^2 \right)^{3/2} \exp(-A_2 / kT), \quad (15)$$

где  $n_e$ ,  $n_i$ ,  $n_n$  – соответственно концентрации электронов, положительно заряженных и нейтральных частиц в к-фазе,  $m_e$  – масса электрона,  $h$  – постоянная Планка,  $A_2$  – работа выхода электрона с частицы к-фазы. Зависимость концентрации электронов в к-фазе от температуры

$$n_e = -\frac{f(T)}{2} + \left[ \frac{f^2(T)}{4} + f(T)n_{kf} \right]^{1/2}. \quad (16)$$

Здесь

$$f(T) = 2 \left( 2\pi m_e kT / h^2 \right)^{3/2} \exp(-A_2 / kT). \quad (17)$$

Уравнение для концентрации электронов с учетом (16) примет вид

$$n_e = -\frac{f(T_2)}{2} + \left[ \frac{f^2(T_2)}{4} + f(T_2)n_{kf} \right]^{1/2}. \quad (18)$$

Расчетная зависимость приведена на рис. 6. Уравнение, определяющее концентрацию электронов у поверхности частицы примет вид

$$n_e = -\frac{f(T_1)}{2} + \left[ \frac{f^2(T_1)}{4} + f(T_1)n_{kf} \right]^{1/2}. \quad (19)$$

На рис. 3 представлены расчетные (сплошная линия) зависимость равновесного заряда на сферической частице расплава титана радиусом 125 мкм, окруженной к-фазой состоящей из  $\text{TiO}_2$   $r_{kf} = 2.12 \cdot 10^{-9}$  м от ее температуры  $T_1$ .  $A_1 = 3.95$  эВ,  $A_2 = 6.21$  эВ.

Решение системы уравнений (1), (20), (13), (14), (18) и (19) определяет расчетную зависимость величины отрицательного заряда частицы от времени при постоянной температуре частицы.

**Выводы.** Теоретическое исследование кинетики термоэмиссионной зарядки частиц титана показало, что время  $\tau$  накопления 95% равновесного заряда частицы при температурах  $T_1$  3000 К, 2500 К, 2200 К соответственно составило  $1.4 \cdot 10^{-8}$  с,  $4.2 \cdot 10^{-7}$  с,  $3.3 \cdot 10^{-5}$  с. При температуре 2000 К время накопления 85 % равновесного заряда составило  $2,4 \cdot 10^{-4}$  с. При температуре  $T_1 = 1400$  К время  $\tau$  накопления 91% равновесного заряда той же частицы составляет  $6 \cdot 10^{-4}$  с.

Понижение температуры частицы за время релаксации заряда  $\tau$  можно найти исходя из темпа охлаждения частицы  $\Delta T_1 = |(dT_1/dt)| \cdot \tau$ . Для частицы титана при  $T_1$  3000 К, 2500 К, 2200 К, 2000 К –  $\Delta T_1$ , соответственно, составляет  $1.8 \cdot 10^{-4}$  К,  $1.2 \cdot 10^{-3}$  К, 0.26 К, 1.8 К.

Проведённые оценки показывают, что за время релаксации заряда  $\tau$  для частицы титана при  $T_1 > 1400$  К и тантала при  $T_1 > 2000$  К их температура практически не меняется. Это позволяет считать процесс термоэмиссионной зарядки частиц в данных условиях квазистационарным. Полученные результаты могут быть использованы в исследованиях процессов электрообмена в аеродисперсных системах при высоких температурах.

Развитая модель термоэлектронной зарядки частиц позволяет в дальнейшем использовать её для моделирования поведения к-фазы вблизи нагретых частиц, а также для других целей. Полученные результаты показывают удовлетворительное соответствие между экспериментальными и расчетными значениями заряда.

#### Литература:

1. *Зубков Л. Б.* Космический металл. Все о титане. – М. : Наука, 1987. – 129 с.
2. *Шидловский А. А.* Основы пиротехники. – М.: Машиностроение, 1973. – 280 с.
3. *Мержанов, А. Г., Сычев, А. Е.* О самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. [Электронный ресурс] URL: <http://www.ism.ac.ru/handbook/shsfr.htm> (дата обращения: 19.05.2020).
4. *Weiqiang Pang, Xuezhong Fan, Fengqi Zhao, Huixiang Xu, Wei Zhang, Hongjian Yu, Yonghong Li, Fangli Liu, Wuxi Xie, Ning Yan.* Effects of Different Metal Fuels on the Characteristics for HTPB-based Fuel Rich Solid Propellants // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2013. – Vol. 38. – P. 852-859.
5. *Matias T., Duraes L., Andrade-Campos A., Mendes R.* Prediction and experimental Al, Mg, Ti and Zr derived oxides and spinel formation by detonation // 41st Int. Annual Conference of ICT. Energetic Materials for High Performance, Insensitive Munitions and Zero Pollution. Germany, Karlsruhe, June 29 - July 2, 2010. – P. 95-1 – 95-16.
6. *Белюсова Н. С., Глотов О. Г., Гуськов А. В.* Исследование горения частиц титана с целью генерации наночастиц  $TiO_2$ . // *Известия ТулГУ. Технические науки*. – 2018. – Вып. 11. – С. 90-99.
7. *Семенов К. И., Копыт Н. Н., Копыт Н. Х., Ханчич Е. Ю.* Образование и ионизация нанодисперсной конденсированной фазы вокруг нагретой металлической частицы и электроперенос в такой системе. // Тез. докл. XXVIII-ой науч. конф. стран СНГ «Дисперсные системы», 18-22 сент. 2006г., Одесса, Украина-Одесса: Астропринт. – 2006. – С. 294.
8. *Smirnov M.* Cluster plasma. // *Advances of Physical Sciences*. – 2000. – Vol. 170. – P. 495-534.
9. *Rudjak V.Y., Krasnolutsky S.L.* On the thermal diffusion of nanoparticles in gases // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – Vol. 80. – P. 49-52.
10. *Lyalin L.A., Semenov K.I., Semenov A.K., Kalinchak V.V. and Kopyt N.Kh.* The temperature dependence of an equilibrium thermoemitting charge of a metallic particle surrounded with a nanodisperse condensed phase // *Ukrainian journal of physics*. – 2011. – №11. – P.1295-1299.
11. *Семенов К.И.* Метод производства шариков. Патент Украины, № 51578 15.06.2013.
12. *Латышев Л.Н., Петров В.А., Чеховский В.Я., Шестаков Е.Н.* Излучательные свойства твердых материалов: Справочник / Под общ. ред А.Е. Шейдлина. – М.: Энергия, 1974. – 472 с.
13. *Куликов И.С.* Термодинамика оксидов: Справочник. – М.: Metallurgia. 1986. – 344 с.

14. *Vishnyakov V.I. and Dragan G.S.* Thermoemission (dust-electron) plasmas. Theory of neutralizing charging// *Physical Review E.* – 2006. – Vol. 74. – 036404. – P. 1-4.
15. *Fortov V.E., Khrapak A.G., Khrapak S.A., Hammers V.I., Petrov O.F.* Dusty plasma // *Advances of Physical Sciences.* – 2004. – Vol. 174. – P. 495-544.
16. *Смирнов Б.М.* Кластерная плазма // *Успехи физических наук.* – 2000. – Т. 170. – №5. – С. 495-534.
17. *Лялин Л.А., Семенов К.И., Копит Н.Х.* Образование ионизированной конденсированной дисперсной фазы вокруг высокотемпературной металлической частицы // *Космический вызов 21 века. Химическая и радиационная физика.* Москва. – С. 89-98.
18. *Петров Ю.М.* Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1987. – 336 с.
19. *Lyalin L.A., Semenov K.I., Kopyt N.KH.* The electromass-exchange of the central warmed nucleus with a nanodisperse phase surrounding it. // *Dusty plasmas and applications. 3rd International Conference on the Physics of Dusty plasmas and applications. Proceedings.* Odessa. Ukraine. – 2010. – P. 84-87.

***Копит М.Х., Семенов К.И., Копит М.М.***

**Електрообмін в системі конденсована дисперсна фаза і нагріта частка титану**

**АНОТАЦІЯ**

*Представлені результати досліджень частинок титану з розміром 10 - 100 мкм, нагрітих вище температури плавлення, у повітрі. Наведено схему і фотографії експериментальної установки, яка складається з генератора нагрітих частинок титану, блоку температурних вимірювань, що включає в себе фотоелектричний датчик температури рухомих частинок, блоку вимірювання електричного заряду, що складається з вертикальних плоских паралельних заряджених металевих пластин, блоку вимірювання швидкості руху частинок. Експериментально показано, що навколо таких частинок утворюється конденсована дисперсна фаза - к-фаза - яка при русі частинок в повітряному середовищі складається з наночастинок оксидів титану. Результати дослідження конденсованої дисперсної фази методом електронної мікроскопії показали, що розмір часток конденсованої дисперсної фази знаходиться в межах 5 - 100 нм і залежить від початкових умов. Наведено теоретичні розрахунки, що визначають електрообмін в системі нагріта сферична частка і оточуюча її конденсована дисперсна фаза, які показали збіг з експериментальними даними в межах похибки вимірювань, а заряд частинок виявився порядку сотень тисяч - мільйону зарядів електрона. Теоретичне дослідження кінетики термодіємної зарядки частинок титану показало, що час накопичення 95% рівноважного заряду частинки при температурах 3000 - 2200 К відповідно складав 14 нс - 33 мкс. При температурі 2000 К час накопичення 85% рівноважного заряду складав 240 мкс. При температурі 1400 К час накопичення 91% рівноважного заряду тієї ж частинки становив 610 мкс. Проведені оцінки показали, що за час релаксації заряду для частки титану при температурі більшій, ніж 1400 К, час зарядки практично не змінюється. Це дозволяє вважати процес термодіємної зарядки частинок у даних умовах квазістаціонарним. Отримані результати можуть бути використані в дослідженнях процесів електрообміну в аеродисперсних системах при високих температурах. Розвинена модель термоелектронної зарядки частинок дозволяє в подальшому використовувати її для моделювання поведінки к-фази поблизу нагрітих*

частинок, а також для інших цілей. Отримані результати показують задовільну відповідність між експериментальними і розрахованими значеннями заряду.

**Ключові слова:** титан, оксид титану, горіння, обмін зарядів, наночастинки.

***Kopyt N.Kh., Semenov K.I., Kopyt N. N.***

## **Electro-exchange in the system of the condensed dispersed phase and a heated titanium particle**

### SUMMARY

*The results of studies of titanium particles with diameters from 10 to 100 microns heated above the melting point in air are presented. A diagram and photographs of an experimental facility are shown. It consists of a generator of heated titanium particles, a temperature measurement unit, which includes a photoelectric temperature sensor for moving particles, an electric charge measurement unit, consisting of vertical flat parallel charged metal plates, and a unit for measuring particle velocity. It has been experimentally established that around such particles when they move in air a condensed dispersed phase – c-phase – consisting of titanium oxides nanoparticles is formed. The results of electron microscopy studies of the condensed dispersed phase has shown that the particle size of the condensed dispersed phase lies in the range of 5 - 100 nm and depends on the initial conditions. Theoretical calculations that determine the electro-exchange in the system of a heated spherical particle and the condensed dispersed phase surrounding it has shown the agreement with the experimental data within the measurement error, and the particle charge was on the order of hundreds of thousands – a million of electron charges. A theoretical study of the kinetics of thermionic charging of titanium particles has shown that the accumulation time of 95% of the equilibrium particle charge at temperatures of 3000–2200 K was 14 ns – 33 μs, respectively. At the temperature of 2000 K, the accumulation time of 85% of the equilibrium charge was 240 μs. At the temperature of 1400 K, the accumulation time of 91% of the equilibrium charge of the same particle was 610 μs. Estimates have shown that during a charge relaxation time for a titanium particle at temperatures greater than 1400 K the time of charging practically does not change. This allows us to consider the process of thermionic charging of particles under these conditions as quasistationary. The results can be used in studies of the processes of electro-exchange in aerodispersive systems at high temperatures. The developed model of thermionic charging of particles allows its further use to simulate the behavior of the c-phase around heated particles, as well as for other purposes. The obtained results show a satisfactory agreement between the experimental and calculated values of the charge.*

**Key words:** titanium, titanium oxide, combustion, charge exchange, nanoparticles.



УДК: 621.791; 533.9

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

*Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека, г. Одесса*

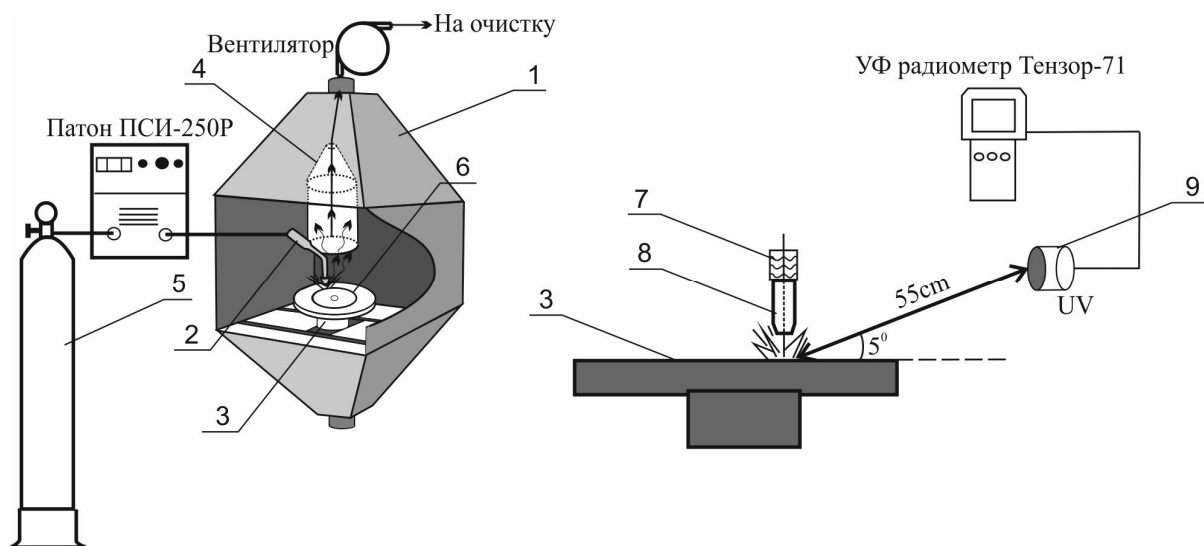
### **Ультрафиолетовое излучение при электродуговой сварке металлов в защитном газе и способ его ослабления.**

*Представлены результаты измерений интенсивности ультрафиолетового излучения (УФИ) дуги при наплавке хромоникелевых сталей в защитном газе. Показаны зависимости интенсивности УФ-С (диапазон 200-280 нм) от состава защитного газа, массового расхода и способа введения присадки калия в зону дуги. Предложена физико-математическая модель ослабления УФ-С излучения атомами калия вне зоны столба дуги. Расчетные зависимости интенсивности УФ-С от массового расхода присадки калия хорошо коррелирует с полученными экспериментальными данными.*

**Ключевые слова:** дуга, ультрафиолетовое излучение, сварочный аэрозоль, присадка калия.

**Введение.** Сварочная дуга является источником интенсивного ультрафиолетового излучения (УФИ), вредное воздействие которого на организм сварщиков и рабочих смежных профессий приводит к заболеваниям кожного покрова, а также органов зрения [1, 2]. Последствия УФ облучения сварщиков и рабочих смежных профессий зависят от длины волны излучения [2], и допустимые интенсивности УФИ на постоянных и непостоянных рабочих местах установлены для трех спектральных диапазонов (воздух непрозрачен для УФИ с длиной волны меньше 200 нм): УФ-А (315-400 нм), УФ-В (280-315 нм) и УФ-С (200-280 нм).

УФИ плазмы сварочной дуги – следствие рекомбинационных столкновений свободных электронов с ионами, приводящих к образованию нейтральных атомов в основном или возбужденном состояниях [3, 4]. При этом излучается энергия, равная разности энергий свободного и связанного электрона. Поскольку свободные электроны обладают непрерывным спектром энергий, то излучение в процессе рекомбинации имеет сплошной спектр, на который накладывается линейчатый спектр возбужденных атомов защитного газа и металлов [5,6]. Спектр УФИ в основном зависит от химического состава сварочных материалов, а интенсивность УФИ от способа и условий сварки, в частности, силы тока и напряжения дуги, диаметра проволоки/электрода, компонентного состава защитного газа; максимальные интенсивности УФИ фиксируются при сварке плавящимся и неплавящимся электродами в инертном газе, а минимальные – при сварке штучными электродами и порошковой проволокой [4-13]. Однако в большинстве исследований *данные об* интенсивности УФИ в разных диапазонах длин волн, необходимых для *оценки его* опасности на сварочных рабочих местах, не приводится. Сведения по этому поводу представлены только для случаев сварки/наплавки углеродистых и низколегированных сталей штучными электродами [12, 13].

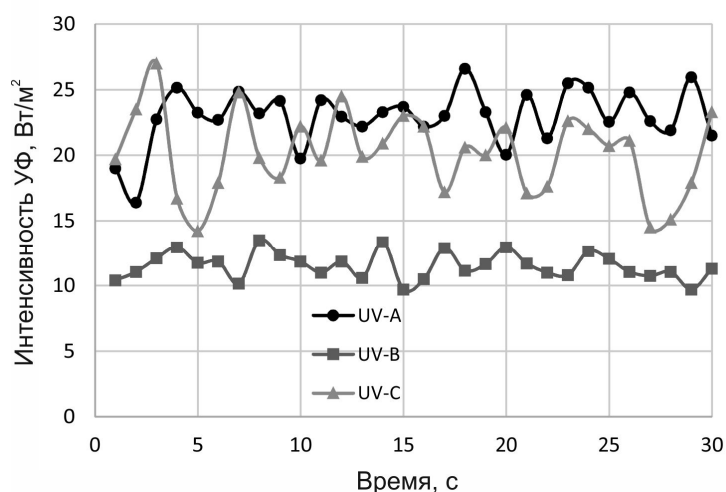


**Рис. 1.** Принципиальная схема экспериментальной установки: 1 – сварочная камера, 2 – сварочная горелка, 3 – вращающийся диск, 4 – воздухозаборник, 5 – баллон с защитным газом, 6 – валик наплавленного металла, 7 – ёмкость для смачивания, 8 – сопло сварочной горелки, 9 – УФ детектор.

Интенсивность УФ-дуги зависит от способа сварки и параметров процесса сварки (сила тока, напряжение и длина сварочной дуги, диаметр проволоки/электрода, состав защитного газа). Изменение любого из этих параметров в процессе сварки приводит к изменению УФИ. Тем не менее, технологические возможности для снижения УФИ ограничены необходимо учитывать возможные изменения свариваемости и качества сварного шва. По данным [14] даже сварщики, использующие спецодежду и средства защиты лица и рук подвергаются УФ-В+УФ-С облучению, интенсивность которого многократно превышает допустимое значение ( $1 \text{ Вт/м}^2$  [15]). Поэтому, возможность снижения интенсивности УФИ при введении следовых количеств веществ с низким потенциалом ионизации в плазму дуги представляет, как научный, так и технологический интерес в плане снижения вредного воздействия процесса сварки.

**Методика проведения исследований.** Принципиальная схема экспериментальной установки приведена на рис.1. Исследования проводили в сварочной камере с вытяжной вентиляцией над местом наплавки (расход удаляемого воздуха  $1,7 \text{ м}^3/\text{мин}$ ). Наплавку выполняли на вращающиеся ( $10 \text{ об/мин}$ ) диски (диаметр  $220 \text{ мм}$ , толщина  $15 \text{ мм}$ ) из хромоникелевой стали 08X18Н9 при помощи сварочной горелки, установленной вертикально так, что её сопло находилось на расстоянии  $13 \text{ мм}$  от диска. В качестве источника питания сварочной дуги применяли инверторный цифровой выпрямитель Патон ПСИ-250Р.

Измерения проводили в диапазоне рекомендованных режимов наплавки хромоникелевой стали 08X18Н9 проволокой Св04X19Н9 диаметром  $0,8 \text{ мм}$ : напряжение дуги  $23 \text{ В}$ ; сварочный ток (постоянный при обратной полярности)  $90 \pm 5 \text{ А}$ ; скорость подачи проволоки  $10 \text{ см/с}$  и скорость сварки  $6,5 \text{ мм/с}$ ; защитный газ ( $\text{Ar}$ ,  $\text{CO}_2$  и смесь  $92\% \text{ Ar} + 8\% \text{ CO}_2$ ) со скоростью  $12 \text{ л/мин}$  подавался из баллонов. Для измерения УФИ использовали УФ-радиометр ТЕНЗОР-71,



**Рис.2.** Примеры измеренных значений интенсивности УФ-излучения при наплавке в аргоне

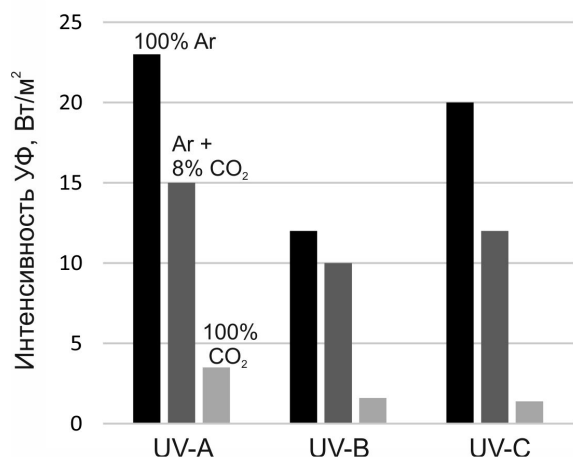
укомплектованный калиброванными детекторами УФ-А, УФ-В и УФ-С, установленными под углом  $5^\circ$  к поверхности диска на расстоянии 0,55 м от сварочной дуги (расстояние вытянутой руки сварщика). Измерения проводились в течение 30 секунд продолжительности сварочного процесса с шагом в одну секунду.

Введение присадки калия в зону дуги осуществляли тремя различными способами:

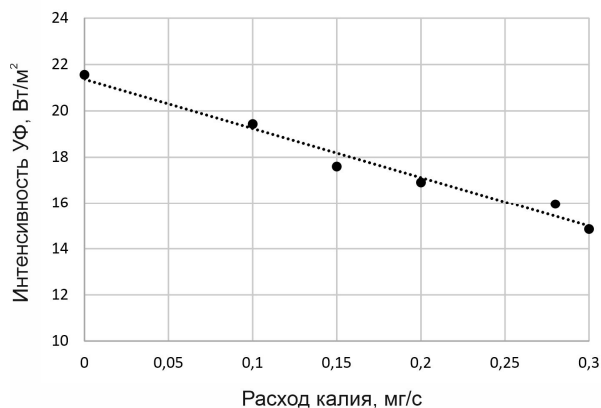
- 1) Водный раствор поташи равномерно наносили на проволоку методом ее смачивания. Массовый расход калия определяли путем измерения изменения массы ёмкости для смачивания за время наплавки и скорости подачи проволоки.
- 2) Водный раствор поташи равномерно наносили на прогнозируемую поверхность сварного шва и диск был высушен перед началом измерений. Расчет массового расхода калия в процессе наплавки проводили по данным о скорости наплавки, площади поверхности сварного шва и концентрации раствора.
- 3) Введение калия в защитный газ (Ar) осуществлялось путём пневматического распыления водного раствора поташи по методике [16].

**Результаты измерений.** В качестве примера на рис.2 приведены результаты измерений интенсивностей диапазонов УФИ.

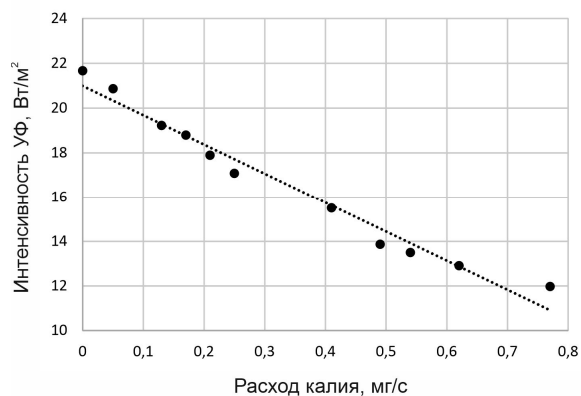
На рис.3 представлены зависимости интенсивности УФ-излучения от состава защитного газа. Увеличение содержания углекислого газа в защитном газе приводит к уменьшению интенсивности УФ-излучения. Такие зависимости наблюдались ранее другими исследователями, например, в работах [4-7] и связаны, в первую очередь с температурой дуги, которая уменьшается при увеличении содержания углекислого газа в смесях Ar+CO<sub>2</sub> [17]. Поэтому средняя кинетическая энергия свободных электронов в аргонной дуге больше, соответственно увеличивается доля энергии, излучаемая в виде сплошного спектра, и интенсивность УФИ.



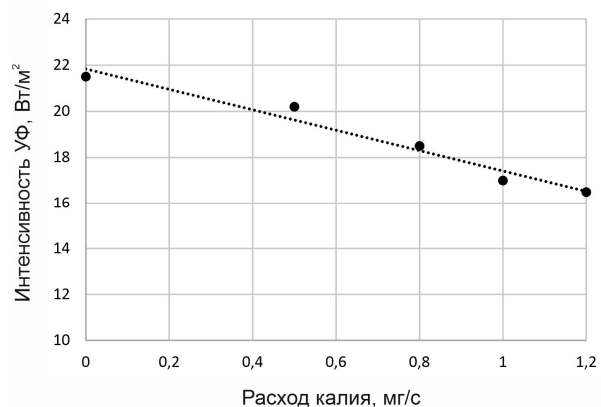
**Рис.3.** Интенсивность УФИ при различном составе защитного газа



**Рис.4.** Зависимость интенсивности УФ-С от расхода калия при смачивании электродной проволоки



**Рис. 5.** Зависимость интенсивности УФ-С от расхода калия при смачивании прогнозируемой поверхности сварного шва



**Рис.6.** Зависимость интенсивности УФ-С от расхода калия при введении присадки калия в защитный газ (аргон)

На рис.4-6 представлены зависимости интенсивности УФ-С для различных способов введения присадки калия в зону дуги (защитный газ Ar).

Судя по приведенным данным введение присадки калия в зону дуги приводит к уменьшению интенсивности УФ-С, эффективность которого линейно зависит от массового расхода калия. Введение калия путем смачивания электродной проволоки или прогнозируемой поверхности сварного шва приводят к близким результатам. Однако введение калия в защитный газ оказывает более слабое влияние.

**Теоретическая модель.** Измеренное значение интенсивности излучения в УФ-С диапазоне на расстоянии 55 см от дуги составляет  $\sim 20 \text{ Вт/м}^2$  при использовании аргона в качестве защитного газа. Измерения также показали, что интенсивность УФ-С обратно пропорциональна квадрату расстояния от сварочной дуги (при прямой видимости места сварки), то есть дуга может рассматриваться как точечный источник, для описания которого можно использовать закон Планка:

$$R_{ph} = \frac{2\pi(kT_{eff})^4}{c^2h^3} \int_{x_1}^{x_2} \frac{x^2}{\exp x - 1} dx, \quad (1)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T_{eff}$  – эффективная температура источника излучения,  $h$  – постоянная Планка,  $c$  – скорость света. Пределы интегрирования  $X_{1,2} = hv_{1,2}/kT_{eff}$  определяются диапазоном измеряемого излучения:  $hv_1 = 4,4$  эВ и  $hv_2 = 6,2$  эВ.

Уравнение (1) дает измеренное значение интенсивности излучения на расстоянии 55 см от дуги 20 Вт/м<sup>2</sup> при эффективной температуре  $T_{eff} = 8000$  К. Соответственно, плотность потока фотонов УФ-С диапазона составляет  $j_{ph} = 2,5 \times 10^{21}$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> на границе столба дуги и  $j_{ph} = 7 \times 10^{15}$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> на расстоянии 55 см от дуги.

Присутствие атомов с низким потенциалом ионизации (например, калия) в слое вокруг столба дуги может поглотить часть УФ-С излучения. Калий, испаряемый с поверхности электродной проволоки или с наплавляемой поверхности, смешивается с парами металлов и защитным газом и в составе смеси выходит за пределы столба дуги. Испарение калия с поверхности электродной проволоки может быть рассмотрено как поток от точечного источника в ламинарном потоке защитного газа [18]:

$$v_{sg} \frac{\partial n_K}{\partial z} = D_K \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial n_K}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 n_K}{\partial z^2} \right], \quad (2)$$

где  $v_{sg} = 4J_{sg} / \pi d_{torch}^2$  – скорость потока защитного газа,  $J_{sg} = 12$  л/мин – расход защитного газа,  $d_{torch} = 15$  мм – диаметр горелки,  $n_K$  – концентрация атомов калия,  $D_K$  – коэффициент диффузии калия,  $z$  – координата, направленная от электродной проволоки к сварочной ванне,  $r$  – радиус-вектор поперек столба дуги  $r^2 = x^2 + y^2$ . Решением (2) является функция

$$n_K(z, r) = \frac{J_{mK}}{4\pi m_{aK} D_K \sqrt{r^2 + z^2}} \exp \left[ -\frac{v_{sg}}{2D_K} \left( \sqrt{r^2 + z^2} - z \right) \right], \quad (3)$$

где  $m_{aK}$  – масса атома калия,  $J_{mK}$  – массовый расход калия (0.1; 0.2 и 0.3 мг/с).

Коэффициент диффузии

$$D_K = \frac{1}{3} \lambda_{aK} \sqrt{\frac{8kT_{arc}}{\pi m_{aK}}} \sim 10 \frac{\text{см}^2}{\text{с}},$$

где  $\lambda_{aK} \sim 1$  мкм – длина свободного пробега атомов калия в дуге,  $T_{arc} \sim 15000$  К – температура дуги при плотности тока  $10^7$  А/м<sup>2</sup> [19].

Слой, обогащенный калием, расположен вокруг столба дуги, диаметр которого составляет  $\sim 3$  мм. Граница столба дуги расположена на расстоянии  $r_b = 1.5$  мм от его оси. Распределения концентрации атомов калия вдоль дуги (3) в тонком слое на расстоянии от оси 1.5 мм и 4 мм представлены на рис.7 для различных значений расхода калия.

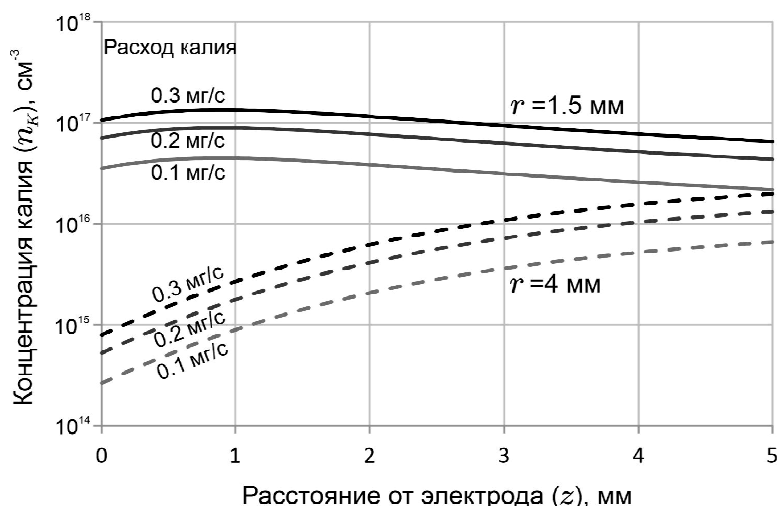


Рис.7. Распределение концентрации атомов калия вдоль дуги.

Следует отметить, что коэффициент диффузии вне дуги отличается от его значения внутри дуги, так как температура защитного газа меняется в зависимости от удаления от дуги:

$$T(r) = T_{sg} + (T_b - T_{sg}) \exp \frac{r_b - r}{l_{mix}}, \quad (4)$$

где  $T_{sg} = 300$  К – начальная температура защитного газа,  $T_b = 3000$  К – температура защитного газа на границе с дугой,  $l_{mix} \sim 10$  мм – длина смешения, которая определяется экспериментально [20].

Среднее значение концентрации калия вдоль дуги, как функция расстояния от нее, может быть определена в виде

$$n_{avK}(r) = \frac{1}{l_{arc}} \int_0^{l_{arc}} n_K(z, r) dz, \quad (5)$$

где  $l_{arc} \sim 6$  мм – длина дуги.

Интенсивность фотоионизации атомов калия в УФ-С диапазоне может быть определена в приближении Крамерса-Гейзенберга [21] следующим уравнением

$$\left. \frac{dn_{e(i)}}{dt} \right|_{ph} = \frac{n_a 16 I_K^3}{3\sqrt{3}\pi^2 c^3 e^2 m_e^2} \int_{X_K}^{X_2} \frac{dx}{x(\exp x - 1)} = \frac{n_a}{\tau_{UV}}, \quad (6)$$

где  $n_e, n_i, n_a$  – концентрации электронов, ионов и атомов, соответственно, причем  $n_a = n_{avK} - n_i$ ,  $e$  – заряд электрона,  $m_e$  – масса электрона,  $X_K = I_K / kT_{eff}$ ,  $\tau_{UV} \sim 10$  мкс – постоянная времени фотоионизации.

Таким образом, интенсивность фотоионизации, определяющей поглощение фотонов, прямо зависит от концентрации ионизируемых атомов  $n_a$ . При этом следует учитывать, что кроме фотоионизации существует другой механизм – ударная ионизация.

Интенсивность ударной ионизации

$$\left. \frac{dn_{e(i)}}{dt} \right|_{col} = n_e n_i k_{ion}, \quad (7)$$

где  $k_{ion} = \pi r_{aK}^2 v_{Te}$  – константа ионизации [15],  $r_{aK}$  – радиус атома калия,  $v_{Te} = \sqrt{8kT / \pi m_e}$  – тепловая скорость электронов.

Постоянная времени ударной ионизации составляет  $1 / n_e k_{ion} \sim 0.02$  мкс, что значительно меньше постоянной времени фотоионизации. Это означает, что при расчете ионизационного равновесия фотоионизацией можно пренебречь. Поэтому ионизационное равновесие определяется уравнением Саха [22]:

$$\frac{n_e n_i}{n_a} = 2 \frac{g_e}{g_i} \left( \frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp \frac{-I_K}{kT} \equiv K_S, \quad (8)$$

где  $g_i$  и  $g_a$  – статистические веса ионов и атомов,  $K_S$  – константа Саха.

Условие нейтральности

$$n_e = n_i = n_0, \quad (9)$$

где  $n_0$  – невозмущенная концентрация носителей заряда, которая зависит от расстояния до оси столба дуги, так как температура и начальная концентрация атомов калия зависят от  $r$ ,

$$n_0(r) = \frac{K_S(r)}{2} \left( \sqrt{1 + 4 \frac{n_{avK}(r)}{K_S(r)}} - 1 \right). \quad (10)$$

Интенсивность фотоионизации (6) описывает появление электронов и ионов в результате поглощения фотонов

$$\left. \frac{dn_{e(i)}}{dt} \right|_{ph} = \frac{n_{avK}(r) - n_0(r)}{\tau_{UV}} = -\frac{dn_{ph}}{dt} = -\frac{dj_{ph}}{dr}. \quad (11)$$

Следовательно, поток фотонов, поглощенный атомами калия в результате фотоионизации равен

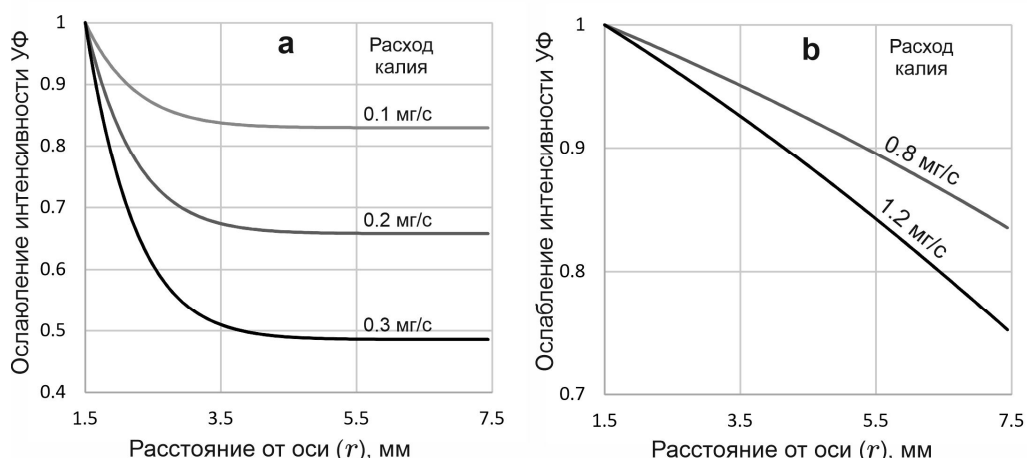
$$j_{ph}^*(r) = \int_{r_b}^r \frac{n_{avK}(r) - n_0(r)}{\tau_{UV}} dr, \quad (12)$$

и, соответственно, интенсивность излучения с учетом его поглощения в слое толщиной  $r - r_b$ , обогащенном атомами калия равна:

$$R_{ph}^*(r) = R_{ph} \frac{j_{ph} - j_{ph}^*(r)}{j_{ph}}. \quad (13)$$

Ослабление интенсивности излучения в диапазоне УФ-С в результате поглощения атомами калия представлено на рис.8а. Основное поглощение происходит в слое толщиной 4 мм, где локальная концентрация атомов калия максимальна.

Ослабление излучения при нанесении поташа на наплавляемую поверхность происходит также, как описано выше. Однако введение поташа в защитный газ приводит к иному распределению концентрации атомов калия:



**Рис.8.** Зависимость ослабления интенсивности УФ-С излучения от толщины слоя поглощения атомами калия: а- при смачивании электродной проволоки, б- при введении присадки калия в защитный газ.

$$n_K^{sg}(r) = \frac{J_{mK}}{J_{msg}} \frac{P}{kT(r)}, \quad (14)$$

где  $J_{mK}$  – массовый расход калия (0,8 и 1,2 мг/с),  $J_{msg} = 350$  мг/с – массовый расход защитного газа,  $P$  – атмосферное давление,  $T(r)$  – температура в слое (4). Ослабление излучения в этом случае описывается следующим образом

$$\frac{R_{ph}^*(r)}{R_{ph}} = 1 - \frac{1}{j_{ph} \tau_{UV} n_b} \int_0^r [n_K^{sg}(r) - n_0(r)] dr. \quad (15)$$

Результаты расчета по уравнению (15) представлены на рис.8б. В этом случае атомы калия распределены в слое более равномерно с меньшим значением концентрации, что приводит к меньшему ослаблению УФ излучения.

**Заключение.** Измерения показали, что введение присадки калия с массовым расходом  $\sim 0,3$  мг/с в зону дуги путем смачивания электродной проволоки или прогнозируемой поверхности сварного шва водным раствором поташи является эффективным способом уменьшения ( $\sim 2$  раза) интенсивности УФ-С излучения при сварке/наплавке хромоникелевых сталей в Аг. Как следует из расчетов такие способы введения присадки калия в зону дуги обеспечивают высокую локальную концентрацию атомов калия вблизи границы столба дуги и основное поглощение УФ-С происходит в слое толщиной 4 мм. При введении присадки калия в защитный газ концентрация атомов калия вблизи границы столба дуги существенно меньше и, соответственно, ослабление УФ-С излучения незначительно.

Полученные результаты могут быть использованы с целью минимизации негативного воздействия УФИ на сварщиков и рабочих смежных профессий.



### Литература:

1. Emmett E.A., Buncher C.R., Suskind R.B., Rowe K.W. Jr Skin and eye diseases among arc welders those exposed to welding operations // Journal of Occupational Medicine. – 1981. – Vol. 23, № 2. – P. 85–90.
2. ГКСОС 160: Ультрафиолетовое излучение. - Всемирная организация здравоохранения, 1995. – 410 с.
3. Фролов В.В. Теория сварочных процессов. – М.: Высшая школа. 1988. – 559с.
4. Ioffe I., Koss V, Perelman N., Hilton D. UV radiation of the GTA welding plasma versus shielding gas composition // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1997. – Vol. 30. – P. 793–797.
5. Okuno T. Spectra of optical radiation from welding arcs // Industrial Health. – 1985. – Vol. 23. – P. 53-70.
6. Okuno T. Measurement of ultraviolet radiation from welding arcs // Industrial Health. – 1987. – Vol. 25. – P. 147-156.
7. Dennis J.H., Mortazavi S.B., French M.J., Hewitt P.J., Redding C.R. The effects of welding parameters on ultra-violet light emissions, ozone and Cr(VI) formation in MIG welding // Annals of Occupational Hygiene. – 1997. – Vol. 41. – P. 95-104.
8. Okuno T., Ojima J., Sayto H. Ultraviolet radiation emitted by CO<sub>2</sub> arc welding // Annals of Occupational Hygiene. – 2001. – Vol. 45, № 7. – P. 597–601.
9. Gursel A., Kurt A. The effect of materials on radiation exposure during the GTAW process // Welding Journal. – 2014. – Vol. 93, № 11. – P. 439–442.
10. Nakashima H., Utsunomiya A., Takahashi J., Fujii, N, Okuno T. Hazard of ultraviolet radiation emitted in gas metal arc welding of mild steel // Journal of Occupational Health. – 2016. – Vol. 58. – P. 452-459.
11. Bauer S., Janßen M., Schmitz M., Ott G. Mathematical modeling of optical radiation emission as a function of welding power during gas shielded metal arc welding // Health Physics. – 2017. – Vol. 113, № 5. – P. 335-346.
12. Peng C., Liu H, Chang C, Shieh J, Lan C. Evaluation and monitoring of UVR in shield metal arc welding processing // Health Physics. – 2007. – Vol. 93, № 2. – P. 101–108.
13. Левченко О. Г., Малахов А. Т., Арламов А. Ю. Ультрафиолетовое излучение при ручной дуговой сварке покрытыми электродами // Автоматическая сварка. – 2014. – № 6-7. – С. 155–158.
14. Tenkate, T.D.; Collins, M.J. Personal ultraviolet radiation exposure of workers in a welding environment // American Industrial Hygiene Association Journal. – 1997. – Vol. 58. – P. 33–38.
15. СН 4557–88 (ДНАОП 0.03-3.17-88). Санитарные нормы ультрафиолетового излучения в производственных помещениях. – Введ. 1988-02-23. – М.: Минздрав СССР, 1988. – 3 с.
16. 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.

17. Бабкин А.С., Голубев В.А., Рощупкин В.Н., Гончаров А.Н. Исследование влияния состава газовых смесей на температуру плазмы сварочной дуги // Сварочное производство. – 2008. – №7. – С. 3-9.
18. Socolofsky S. A., Jirka G. H. Environmental Fluid Mechanics Part I, Mass Transfer and Diffusion. // Lecture notes, Institute for Hydromechanics, University of Karlsruhe, Germany. (2002)
19. Khrabry A., Kaganovich I., Nemchinsky V., Khodak A. Investigation of the short argon arc with hot anode. I. Numerical simulation of non-equilibrium effects in the near-electrode region.// Physics of Plasmas. – 2018. – V.25. – P. 013521 (1-7).
20. 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.
21. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений, Т.1. – М.: Наука, 1966. – 688 с.
22. Mitchner M., Kruger C.H. Partially ionized gases. New York: Wiley. 1973.

**Вишняков В. І., Кіро С. А., Опря М. В., Еннан А. А.**

**Ультрафіолетове випромінювання при зварюванні металів у захисному газі і спосіб його ослаблення.**

**АНОТАЦІЯ**

Представлені результати вимірювань залежності інтенсивності ультрафіолетового випромінювання дуги (УФВ) від компонентного складу захисного газу, масової витрати і способу введення присадки калію в зону дуги при зварюванні/наплавленні хромонікелевої сталі 08Х18Н9в захисному газі. Для вимірювання УФВ у трьох спектральних діапазонах УФ-А (315-400 нм), УФ-В (280-315 нм) і УФ-С (200-280 нм) використовували УФ-радіометр ТЕНЗОР-71, укомплектований каліброваними детекторами УФ-А, УФ-В і УФ-С, встановленими під кутом 5° до поверхні наплавляемого диска на відстані 0,55 м від зварювальної дуги. Встановлено, що інтенсивність УФВ зменшується при збільшенні концентрації CO<sub>2</sub> в захисному газі (Ar+CO<sub>2</sub>). Для всіх способів введення присадки калію у зону дуги збільшення масової витрати присадки калію в процесі зварювання/наплавлення хромонікелевої сталі у Ar призводить до лінійного зменшення інтенсивності УФ-С. Введення калію з витратою  $\geq 0,3$  мг/с шляхом змочування електродної проволочки або прогнозованої поверхні зварного шва водним розчином поташу є ефективним способом зменшення (>1,5-2 раз) інтенсивності УФ-С в процесі аргондугового зварювання, а шляхом пневматичного розпорошення розчину в Ar справляє суттєво менший ефект. Запропоновано фізико-математична модель ослаблення УФ-С випромінювання атомами калію поза зоною стовпа дуги. Розрахункові залежності інтенсивності УФ-С від масової витрати присадки калію добре корелюють з експериментальними даними. Отримані результати можуть бути використані з метою мінімізації негативного впливу УФВ на зварників і робочих суміжних професій.

**Ключові слова:** дуга, ультрафіолетове випромінювання, зварювальний аерозоль, присадка калію.

***Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Oprya M.V., Ennan A.A.***  
**Ultraviolet radiation during gas metal arc welding and method of its attenuation.**

*SUMMARY*

*The dependencies of measured ultraviolet radiation intensity on the shielding gas composition, mass rate of potassium additional agent and its injecting method during the gas metal arc welding are presented. The UV radiometer-dosimeter Tenzor-71 was used for radiation intensity determination. The UV radiation intensity was measured in three spectrum diapasons: UV-A with wavelengths 315-400 nm, UV-B with wavelengths 280-315 nm, and UV-C with wavelengths 200-280 nm. Potassium injection into the arc zone was carried out in three different ways: via wetting the electrode wire or welding disk by aqueous solution of potassium carbonate, or by premix of the droplets of such a solution with shielding gas. The increase of CO<sub>2</sub> content in shielding gas leads to decrease of UV radiation. The increase of potassium additional agent injecting mass rate also leads to decrease of UV radiation for any method of potassium injection. Theoretical model for UV radiation attenuation under potassium presence in shielding gas demonstrates well coincidence with experimental data: using the wetting of electrode wire provides the high local potassium concentration in the welding fume near arc column boundary and basic absorption of radiation occurs in the layer with thickness of 4 mm. The premix of potassium with shielding gas leads to its more uniform distribution in the gas layer around arc column with smaller concentration and provides weaker radiation absorption. These results can be used for minimization of UV radiation hazard during the gas metal arc welding.*

**Keywords:** *arc, ultraviolet radiation, welding fumes, potassium additional agent.*

## АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

|                  |          |                  |        |
|------------------|----------|------------------|--------|
| <b>Б</b>         |          | <b>Р</b>         |        |
| Батуріна А. П.   | 84       | Роганков В. Б.   | 34     |
|                  |          | Роганков О. В.   | 34     |
| <b>В</b>         |          | Рокицька Г. В.   | 15     |
| Вишняков В. І.   | 121, 137 | Рокицький М. О.  | 15     |
|                  |          |                  |        |
| <b>Г</b>         |          | <b>С</b>         |        |
| Глауберман М. А. | 60       | Свинаренко А. А. | 93     |
| Глушков О. В.    | 93       | Семенов А. К.    | 112    |
|                  |          | Семенов К. І.    | 127    |
| <b>Д</b>         |          | Січкарь Т. Г.    | 15     |
| Демьяненко Ю. І. | 60       | Софронков О. Н.  | 93     |
| Дойков Д. М.     | 102      | Старіков М. А.   | 75     |
| Дорошенко О. В.  | 60       | Степаненко С. М. | 93     |
|                  |          | Стіранець М. В.  | 8      |
| <b>Е</b>         |          |                  |        |
| Еннан А. А.      | 121, 137 | <b>У</b>         |        |
|                  |          | Урсул К.В.       | 15     |
| <b>Ж</b>         |          |                  |        |
| Жуковська О. В.  | 26       | <b>Х</b>         |        |
|                  |          | Хецеліус О. Ю.   | 93     |
| <b>І</b>         |          | Храпатий С. В.   | 102    |
| Ігнатенко Г. В.  | 93       |                  |        |
|                  |          | <b>Ч</b>         |        |
| <b>К</b>         |          | Черненко О. С.   | 26, 84 |
| Калінчак В. В.   | 26, 84   |                  |        |
| Кіро С. А.       | 121, 137 | <b>Ш</b>         |        |
| Коваленко С. О.  | 60       | Швець М. В.      | 34     |
| Копит М. М.      | 127      | Шевчук В. Г.     | 75     |
| Копит М. Х.      | 127      | Шингарьов Г. Л.  | 75     |
|                  |          | Шут М. І.        | 15     |
| <b>Н</b>         |          |                  |        |
| Німич О. В.      | 75       | <b>Я</b>         |        |
|                  |          | Янчевський Л. К. | 15     |
| <b>О</b>         |          |                  |        |
| Опря М. В.       | 121, 137 |                  |        |
| Орлов Е.В.       | 51       |                  |        |
|                  |          |                  |        |
| <b>П</b>         |          |                  |        |
| Полетаєв М. І.   | 75       |                  |        |

## NAME INDEX

|                   |          |                   |          |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| <b>B</b>          |          | <b>S</b>          |          |
| Baturina A. P.    | 84       | Starikov M. A.    | 75       |
| <b>C</b>          |          | <b>R</b>          |          |
| Chernenko A. S.   | 26, 84   | Rogankov O.V.     | 34       |
| <b>D</b>          |          | Rogankov V.B.     | 34       |
| Demyanenko Ya. I. | 60       | Rokytska H. V.    | 15       |
| Doroshenko A. V.  | 50       | Rokytskyi M. O.   | 15       |
| Doykov D. N.      | 102      | <b>S</b>          |          |
| <b>E</b>          |          | Semenov A. K.     | 112      |
| Ennan A. A.       | 121, 137 | Semenov K. I.     | 127      |
| <b>G</b>          |          | Shevchuk V. G.    | 75       |
| Glauberma M. A.   | 60       | Shut M. I.        | 15       |
| Glushkov A. V.    | 93       | Shvets M. V.      | 34       |
| <b>I</b>          |          | Shynharov G. L.   | 75       |
| Ignatenko A. V.   | 93       | Sichkar T. G.     | 15       |
| <b>K</b>          |          | Sofronkov A. N.   | 93       |
| Kalinchak V. V.   | 26, 84   | Stepanenko S. N.  | 93       |
| Khetselius O. Yu. | 93       | Stiranets M. V.   | 8        |
| Khrapatyi S. V.   | 102      | Svinarenko A. A.  | 93       |
| Kiro S. A.        | 121, 137 | <b>U</b>          |          |
| Kopyt N. Kh.      | 127      | Ursul K. V.       | 15       |
| Kopyt N. N.       | 127      | <b>V</b>          |          |
| Kovalenko S. A.   | 60       | Vishnyakov V. I.  | 121, 137 |
| <b>N</b>          |          | <b>Y</b>          |          |
| Nimich A. V.      | 75       | Yanchevsky L. K.  | 15       |
| <b>O</b>          |          | <b>Z</b>          |          |
| Oprya M. V.       | 121, 137 | Zhukovskaya A. V. | 26       |
| Orlov E.V.        | 51       |                   |          |
| <b>P</b>          |          |                   |          |
| Poletaev N. I.    | 75       |                   |          |

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ СТАТЕЙ

1. У науковому збірнику публікуються статті з оригінальними результатами наукових досліджень з тематики:

- випаровування, конденсація, коагуляція і електрична зарядка аерозолів, механізми їх утворення і переносу;
- горіння аеродисперсних систем;
- тепломасообмін і газодинамічні явища в дисперсних системах при фазових і хімічних перетвореннях;
- низькотемпературна плазма з конденсованою дисперсною фазою.

2. Статті з результатами досліджень, виконаними в організаціях, подаються з дозволу цієї організації на публікацію і супровідним листом. Рукопис підписується авторами (автором). На окремому листі необхідно вказати прізвище, ім'я, по батькові, місце роботи, посаду, контактні телефони і адреси (електронний і поштовий).

3. Текст статей представляється в двох екземплярах на українській, російській або англійській мові з двома анотаціями на двох (з трьох вказаних) мовах, відмінних від мови оригіналу статті і електронним файлом на електронну адресу редакції. Файл створюється в Word і повинен містити текст статті, анотацію і рисунки. Назва файлу утворюється від прізвища першого автора.

4. Статті проходять наукове рецензування. У разі негативної рецензії стаття присилається на доопрацювання або відхиляється.

### Оформлення статті

Матеріал статті повинен бути викладений в такій послідовності:

- 1) номер УДК;
- 2) ініціали і прізвища авторів;
- 3) назва організації (й), що представляє (ють) статтю (якщо організацій більше, ніж одна, після прізвища кожного автора ставиться знак виноски (1, 2 і т. д.), а нижче указуються всі організації, назви міст, електронна пошта одного з авторів;
- 4) назва статті;
- 5) анотація;
- 6) текст статті;
- 7) література;
- 8) анотації на 2-х згаданих вище мовах, відмінних від мови оригіналу статті, з прізвищами і ініціалами авторів і назвою статті.

Об'єм статті, включаючи рисунки, літературу, анотації, не повинен перевищувати 10 сторінок тексту, надрукованого на комп'ютері через 1 інтервал (з розміром букв 14 pt). Поля: ліве – 20 мм, праве 20 мм, вверху 20 мм, внизу 20 мм. Назва статті, прізвища авторів і назва організацій друкуються буквами, розміром 14 pt з міжрядковою відстанню між УДК, назвою статті і прізвищами авторів 1.5 інтервалу.

**Анотації:** кожна публікація **не англійською мовою** супроводжується **анотацією англійською мовою** обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова. Кожна публікація **не українською мовою** супроводжується також **анотацією українською мовою** обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова.

**Формули:** Набираються шрифтом розміру 14 пунктів. Розміри формул однакові по всьому тексту. Слід уникати індексів у індексів і ступенів у ступенів. Застосовується скрізна нумерація формул: (1), (2) і так далі. Грецькі букви та позначення хімічних формул завжди прямі. Вектори і матриці набирати напівжирним прямим шрифтом (стрілка над вектором не використовується). Індеси (латинські букви) у форму-

лах набираються курсивом, за винятком скорочень слів типу *min*, *max*, *eff*, а також нуля, які набирається прямим шрифтом. Прямим шрифтом набираються також функції, наприклад  $\sin 2x$ ,  $\cos \omega t$  і так далі.

**Таблиці.** Таблиці нумерують тільки в тому випадку, якщо їх більше однієї. Відступ до таблиці і після неї – 2 інтервали. При необхідності таблиці можуть мати заголовки і примітку.

**Ілюстрації.** Ілюстрації виконуються по ходу викладення тексту статті по мірі їх згадки в тексті в *rex* форматі або іншому поширеному форматі. Під рисунком друкується відповідний підпис. Написи, що ускладнюють сприйняття рисунку, замінювати цифровими або буквеними позначеннями і переносити в текст статті або в підпис під рисунком. Всі позначення на рисунку повинні відповідати позначенням в тексті. Нумерацію кривих на рисунку вести зверху вниз, зліва направо. Розмір рисунка повинен бути не менше 50x50 мм і не більше 100x100 мм.

**Література.** Після тексту статті через 2 інтервали друкується список літературних джерел, використаних в статті, на мові оригіналу за зразком:

**Книги:**

1. *Бабий В.И., 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.

**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., Куваев Ю.Ф.* Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 206с.

2. Основы практической теории горения: учебное пособие для вузов // *В.В. Померанцев, К.М. Арефьев, Д.Б. Ахметов и др.* // под ред. Померанцева. – Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 312с.

**Articles:**

1. *Асланов С.К., Конейка П.И.* Об особенностях моделей детонационного спина в различных горючих средах. // *Физика аэродисперсных систем.* – 1971. – Вып. 5. – С.92-100.

2. *Флорко А.В., Золотко А.Н., Каминская Н.В., Шевчук В.Г.* Спектральные исследования горения частицы магния // *Физика горения и взрыва.* – 1982. – Т.18, №1. – С.17-22.

3. *Калинчук В.В.* Тепломассообмен и кинетика химических реакций углеродной частицы с газами // *Вісник Одеськ. держ. ун-ту. Сер.: фіз.-мат. науки.* – 1999. – Т.4, вип.4. – С.12-16.

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 58*

*Науковий збірник*

*Російською, українською та англійською мовами*

Головний редактор **В.В. Калінчак**

Підписано до друку 15.07.2020. Формат 60x84/16.  
Умов.-друк. арк. 11.39. Тираж 100 прим.  
Зам. № 2079.

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)