Тип статьи: научная
УДК 631.365.32: 546.214
DOI: 10.35887/2305-2538-2024-1-90-101

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОЗОНА С ЗЕРНОМ

Илья Алексеевич Пожидаев [1]***, Антон Дмитриевич Головин*** [2]***, Иван Васильевич Баскаков*** [3]***,***
Владимир Иванович Оробинский [4]***, Аркадий Васильевич Химченко*** [5]
[1,2,3,4,5] *Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I, г. Воронеж, Россия*
[1] proda_48@mail.ru, [2] gton_02@mail.ru,
[3] vasich2@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0001-6041-5943, [4] main@agroeng.vsau.ru,
[5]himch.arkady@yandex.ru, https://orcid.org/ 0000-0002-9340-4252

Автор ответственный за переписку: Илья Алексеевич Пожидаев, proda_48@mail.ru
Corresponding author: Ilya Pozhidaev, proda_48@mail.ru

Реферат. *Несмотря на популяризацию озонных технологий в сельском хозяйстве, теоретические аспекты взаимодействия озоновоздушной смеси с зерновым материалом остаются на стадии изучения. Упрощённое предположение, что изменение количества поглощённого озона зерном пропорционально начальной концентрации газа недостаточно точно описывает данный процесс. Попытки аналитическим путём определить некую константу скорости поглощения озона единицей объёма зерна также не увенчались успехом. Полученное выражение на тот момент являлось трансцендентным. Его решение было возможно только при выполнении многократно повторяющихся расчётов, то есть с применением метода итерации на персональном компьютере. Использование современного прикладного программного пакета Matlab позволило установить константу скорости поглощения озона единицей объёма зерна. Однако проведённые эксперименты показали, что в процессе опыта данная константа существенно меняется, в том числе и в зависимости от условий, поэтому данный теоретический подход требует уточнения. Известные в физике законы, описывающие процесс диффузии, были адаптированы к процессу озонной обработки. Применение уравнения Ленгмюра-Шефера для количества молекул озона, адсорбированных на поверхности зерна, и второго закона Фика позволило определить скорость озонной диффузии и изменение концентрации озона во времени, с учетом особенностей зернового вороха. Получена зависимость для коэффициента озонной диффузии, которая характеризует способность зёрен поглощать озон через клеточные мембраны, и константы разложения озона. При нормальных условиях хранения данные величины, зависящие от температуры, могут считаться постоянными. Аналитически полученные зависимости позволят определить коэффициент озонной диффузии и константу разложения озона экспериментальным путём.*

Ключевые слова: *озон, зерно, озоновоздушная смесь, коэффициент озонной диффузии.*

THEORETICAL ASPECTS OF OZONE-GRAIN INTERACTION

Ilya Pozhidaev [1]***, Anton Golovin*** [2]***, Ivan Baskakov*** [3]***, Vladimir Orobinsky*** [4]***, Arkady Khimchenko*** [5]
[1, 2, 3, 4, 5] *Voronezh State Agrarian University named after Emperor Peter the Great,Voronezh, Russia*
[1] proda_48@mail.ru, [2] gton_02@mail.ru,
[3] vasich2@yandex.ru https://orcid.org/0000-0001-6041-5943, [4] main@agroeng.vsau.ru,
[5] himch.arkady@yandex.ru, https://orcid.org/ 0000-0002-9340-4252

Abstract. *Despite the popularization of ozone technologies in agriculture, the theoretical aspects of the interaction of an ozone-air mixture with grain material remain under study. The simplified assumption that the change in the amount of ozone absorbed by the grain is proportional to the initial gas concentration does not accurately describe this process. Attempts to analytically determine a certain*

constant of the rate of ozone absorption by a unit of grain volume were also unsuccessful. The resulting expression was transcendental at that time. Its solution was possible only when performing repetitive calculations, that is, using the iteration method on a personal computer. The use of the modern Matlab application software package made it possible to establish a constant rate of ozone absorption per unit grain volume. However, the experiments have shown that during the experiment this constant changes significantly, including depending on the conditions, therefore this theoretical approach requires clarification. The laws known in physics describing the diffusion process have been adapted to the ozone treatment process. The application of the Langmuir-Schaefer equation for the number of ozone molecules adsorbed on the grain surface and Fick's second law made it possible to determine the rate of ozone diffusion and the change in ozone concentration over time, taking into account the characteristics of the grain pile. A dependence was obtained for the ozone diffusion coefficient, which characterizes the ability of grains to absorb ozone through cell membranes, and the ozone decomposition constants. Under normal storage conditions, these temperature-dependent values can be considered constant. The analytically obtained dependences will allow us to determine the ozone diffusion coefficient and the ozone decomposition constant experimentally.

Keywords: *ozone, grain, ozone-air mixture, ozone diffusion coefficient.*

Для цитирования: Пожидаев И. А., Головин А. Д., Баскаков И. В., Оробинский В. И., Химченко А.В. Теоритические аспекты взаимодействия озона с зерном // Наука в Центральной России Science in the Central Russia. 2024. Т. 67, № 1. С. 90-101. https://doi.org/10.35887/2305-2538-2024-1-90-101.

For citation: Pozhidaev I., Golovin A., Baskakov I., Orobinsky V., Khimchenko A. Theoretical aspects of ozone-grain interaction. *Nauka v central'noj Rossii* = Science in the Central Russia: 2024; 67(1): 90-101. (In Russ.) https://doi.org/10.35887/2305-2538-2024-1-90-101.

Введение. Благодаря успешному развитию озонных технологий наметилась устойчивая тенденция к применению процесса озонирования при обработке зерна [9, 10]. Использование озона в сельском хозяйстве расширило круг научных исследований. Это связано с уникальными антибактериальными свойствами газа, его экологической чистотой, экономичностью и простотой применения. Несмотря на значительное число работ по озонной обработке, вопрос взаимодействия озоновоздушной смеси с зерновым материалом находится в стадии изучения.

Смирнов А.А. изучал процесс прохождения озоновоздушной смеси через слой зернового материала [1]. Изменение концентрации озона C_i в зерне автор представил в следующем выражении:

$$C_i = C_{\text{о}} - \frac{\left(g_{\text{адс}} + g_{\text{разл}} + g_{\text{обм.}} + g_{\text{хим.р}}\right)\cdot t}{W}, \quad (1)$$

где $C_{\text{о}}$ – начальная концентрация озона;
$g_{\text{адс.}}$ – количество адсорбированного озона;
$g_{\text{разл.}}$ – количество разложившегося озона на поверхности;
$g_{\text{обм.}}$ – количество разложившегося озона в обрабатываемом объеме;
$g_{\text{хим.р}}$ – количество озона, вступившего в химические реакции;
t – время контакта с зерновым слоем;
W – расход озоновоздушной смеси через слой зернового материала.

А.А. Смирнов утверждает [1], что при прохождении озоновоздушной смеси через зерновую насыпь, каждый его слой поглощает определенную величину поступающего озона. С увеличением толщины будет происходить уменьшение количества озона на величину dp, равное количеству поглощенного и разложившегося озона в этом слое за время t. Следовательно, для описания уменьшения содержания озона, при некоторых допущениях, можно использовать уравнение органического роста, т.е. в первом приближении пропорциональность начальному количеству газа:

$$\frac{dp}{dt} = -Kx\ , \tag{2}$$

где K – коэффициент пропорциональности расходования озона по высоте слоя; x – количество озона в момент t.

Фактически данная зависимость упрощает и обобщает взаимосвязь расхода озона на различных этапах прохождения через зерновые слои. Физическое значение приведенного коэффициента пропорциональности в дальнейших расчетах остается неизвестным. Следовательно, зависимости, представленные в работе [1], могут быть недостаточно точными.

Д.А. Нормов в своих исследованиях предположил, что изменение скорости поглощения озона зерном определяется сорбционной активностью и значением концентрации озона [2]. Данную зависимость он представил в следующем виде:

$$\frac{dC}{dt} = -K_C C_{\text{озон}} S\ , \tag{3}$$

где dC/dt – скорость поглощения озона зерном;
$C_{\text{озон}}$ – концентрация озона в озоновоздушной смеси, мг/м^3;
K_C – константа скорости поглощения озона единицей объёма зерна, мг/(м^3·с);
S – площадь обрабатываемого зернового материала, м^2.

К данному выражению есть вопросы со стороны теории размерностей. Очевидно, размерности правой и левой частей выражения должны быть одинаковы, а в данном случае это не так. Возможно, присутствуют опечатки.

С другой стороны, скорость поглощения озона семенами может быть описана следующим выражением

$$\frac{dC}{dt} = \frac{S}{V}\left[v\left(C_{\text{вх}} - C_{\text{вых}}\right) - K_C C_{\text{вых}} V\right], \tag{4}$$

где V – объём обрабатываемого зернового материала, м^3;
v – скорость движения озоновоздушной смеси, м/с;
$C_{\text{вх}}$ – концентрация озона на входе в зерновой материал, мг/м^3;
$C_{\text{вых}}$ – концентрация озона на выходе из зернового материала, мг/м^3.

Решение представленного уравнения выражено в следующем виде:

$$C_{\text{вых}} = \frac{C_{\text{вх}} v}{v + K_C S V}\left[1 - \mathrm{e}^{-\frac{v + K_C S V}{V}}\right] \cdot t\ , \tag{5}$$

где t – время обработки.

В результате проведенных расчётов определить константу скорости поглощения озона единицей объёма зерна (K_C), аналитическим путём автору не удалось. Он утверждает, что полученное выражением является трансцендентным и его решение возможно только многократными повторяющимися расчётами, то есть методом итерации посредством специальной программы ЭВМ.

Нами было получено решение данного уравнения в виде:

$$K_C = -\frac{v - \dfrac{C_{\text{вх}} tv + C_{\text{вых}} V W_1 \dfrac{C_{\text{вх}} tve^{-\frac{C_{\text{вх}} tv}{C_{\text{вых}} V}}}{C_{\text{вых}} V}}{C_{\text{вых}}}}{SV}\ , \tag{6}$$

где W_1 – функция Ламберта.

Однако, проведенные эксперименты для получения константы не дали точного результата. В процессе опыта константа существенно менялась, в том числе и в зависимости от условий, поэтому данный теоретический подход требует уточнения.

Очевидно, на данный момент нет качественной теории, позволяющей описать изменение концентрации озона в смеси при озонировании и определить необходимые константы, для использования в дальнейших расчетах.

Целью статьи является получение аналитических зависимостей, позволяющих рассчитывать и прогнозировать скорость поглощения озона зерном, и включающие в себя показатели и константы, которые возможно определить экспериментальным путем.

Материалы и методы.

При выполнении данной работы использовались аналитические методы, основанные на применении известных в физике законов, описывающих процесс диффузии. Эти закономерности можно адаптировать к процессу озонирования с учетом особенностей зернового материала.

Применительно к процессу обработки зернового вороха озоновоздушной смесью накопленное количество молекул, адсорбированных на поверхности зерна, можно описать уравнением Ленгмюра-Шефера [5]:

$$\Gamma = 2AC\sqrt{\frac{K_D t}{\pi}}, \tag{7}$$

где Γ – количество молекул в единице массы, адсорбированных или абсорбированных за определённое время t, мг/с;

A – площадь поверхности, м^2;

C – концентрация молекул озона в объеме, мг/м^3;

K_D – коэффициент диффузии абсорбера, м^2/с;

t – затраченное время, с.

Обычно на краткосрочном пределе путем дифференцирования по времени получают уравнение скорости озонной диффузии, которое имеет следующий вид:

$$v_{\text{Д}} = \frac{d\Gamma}{dt} = 2dC\sqrt{\frac{K_D}{dt\pi}}, \tag{8}$$

где $v_{\text{Д}}$ – удельная скорость озонной диффузии через площадь поверхности зерен (диффузионный поток), мг/м^{2}с.

Сравнение единиц измерения в правой и левой части уравнения показывает, что они одинаковы:

$$\frac{\text{мг}}{\text{м}^2\text{с}} = \frac{\text{мг}}{\text{м}^3}\sqrt{\frac{\text{м}^2}{\text{с}^2}}.$$

В таком варианте модель корректна.

Адсорбция и скорость поглощения (абсорбции) разбавленного растворенного вещества поверхностью или границей раздела в (газообразном или жидком) растворе может быть рассчитана с использованием законов диффузии Фика.

Первый закон Фика количественно описывает процесс диффузии и отражает тот факт, что поток вещества в направлении оси X пропорционален градиенту концентрации dC/dx [3].

Уравнение для диффузионного потока или скорости диффузии в количестве вещества на единицу площади в единицу времени [7, 8], в таком случае, имеет следующий вид:

$$v_{\text{Д}} = -K_D\frac{dC}{dx}. \tag{9}$$

Анализ единиц измерения показывает, что они в правой и левой частях уравнения также одинаковы

$$\frac{\text{мг}}{\text{м}^2\text{с}} = \frac{\text{м}^2}{\text{с}} \frac{\frac{\text{мг}}{\text{м}^3}}{\text{м}} .$$

Движущей силой одномерной диффузии при проникновении в поры зерна озона будет являться градиент концентрации ($-dC_{\text{пор}}$), отражающий изменение концентрации озона в порах зерна.

Величина $-dC_{\text{пор}}/dx$ для идеальных смесей считается градиентом концентрации при изменении вдоль оси X. Она же движущая сила проникновения озона в зерновой материал, если направление X считать от поверхности зерна к центру, и зависит от размеров зерен и их пористости.

В данном случае при переходе к конечным величинам $dC_{\text{пор}} \approx \Delta C_{\text{пор}}$ – это разница концентрации в порах зернового материла и в озоновоздушной смеси. Также можно отметить, что проникновение осуществляется с разных сторон, и среднее расстояние проникновения зернового материала составит:

$$dx = \frac{d_{\text{ср}}}{4} , \tag{10}$$

где $d_{\text{ср}}$ – средний диаметр зерна.

Следовательно, разница концентраций в озоновоздушной смеси и в порах в данный момент времени

$$\Delta C_{\text{пор}} = C - C_{\text{пор}} , \tag{11}$$

где C – концентрация озона в озоновоздушной смеси, мг/м^3;
$C_{\text{пор}}$ – концентрация молекул озона в порах зерна, мг/м^3.

Таким образом, уравнение скорости на всем промежутке проникновения

$$v_{\text{Д}} = -K_D \frac{dC_{\text{пор}}}{dx} \tag{12}$$

в конечных величинах примет следующий вид:

$$v_{\text{Д}} = 4K_D \frac{C - C_{\text{пор}}}{d_{\text{ср}}} . \tag{13}$$

Используя второй закон Фика возможно предсказать, как диффузия вызывает изменение концентрации озона во времени.

Второй закон Фика имеет ту же математическую форму, что и уравнение теплопроводности, а его фундаментальное решение такое же, как у теплового ядра, за исключением замены теплопроводности k коэффициентом диффузии K_D [3]:

$$C(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi K_D t}} e^{-\frac{x^2}{4K_D t}} . \tag{14}$$

Проведем проверку полученного уравнения с точки зрения размерности:

$$\frac{\text{мг}}{\text{м}^3} \neq \frac{1}{\sqrt{\frac{\text{м}^2}{\text{с}}\text{с}}} \Leftrightarrow \frac{\text{мг}}{\text{м}^3} \neq \frac{1}{\text{м}} .$$

Из размерности не хватает мг/м^3, так как концентрация не в молях, а в миллиграммах.

Пусть ρ_o – парциальная плотность озона, мг/м^3.

Тогда

$$C(x,t)=\frac{\rho_o\dfrac{V}{S}}{\sqrt{4\pi K_D t}}e^{-\frac{x^2}{4K_D t}}, \tag{15}$$

где V – объём обрабатываемого зерна, м^3;

S – площадь поверхности зерна, м^2.

Тогда уравнение в размерностях будет иметь корректный вид:

$$\frac{\text{мг}}{\text{м}^3}=\frac{\dfrac{\text{мгм}^3}{\text{м}^3\text{м}^2}}{\sqrt{\dfrac{\text{м}^2}{\text{с}}\text{с}}}.$$

К тому же не сложно доказать взаимосвязь парциальной плотности и количества вещества озона в озоновоздушной смеси.

Концентрация в смеси при $x=0$ зависит только от времени и равна

$$C(t)=\frac{\rho_o\dfrac{V}{S}}{\sqrt{4\pi K_D t}}, \tag{16}$$

а концентрация в порах при $x=\dfrac{d_{\text{ср}}}{4}$:

$$C_{\text{пор}}(t)=\frac{\rho_o\dfrac{V}{S}}{\sqrt{4\pi K_D t}}e^{-\frac{(\frac{d_{\text{ср}}}{4})^2}{4K_D t}}. \tag{17}$$

Если исходить из положения, что в месте контакта с зерном диссоциация только начинается, а концентрация озона в озоновоздушной смеси около зерна C, что справедливо из-за малых объемов пустот в зерновом ворохе, то:

$$C_{\text{пор}}(t)=C(t)e^{-\frac{\left(\frac{d_{\text{ср}}}{4}\right)^2}{4K_D t}}. \tag{18}$$

Таким образом, уравнение скорости диффузии будет иметь следующий вид:

$$v_{\text{Д}}(t)=4K_D\frac{C(t)-C_{\text{пор}}(t)}{d_{\text{ср}}}=4K_D\frac{C(t)-C(t)e^{-\frac{\left(\frac{d_{\text{ср}}}{4}\right)^2}{4K_D t}}}{d_{\text{ср}}}=4K_D\frac{C(t)\left(1-e^{-\frac{\left(\frac{d_{\text{ср}}}{4}\right)^2}{4K_D t}}\right)}{d_{\text{ср}}}. \tag{19}$$

Здесь мы получили скорость заполнения пор относительно площади поверхности зёрен. Нам более рационально оперировать скоростью, которая характеризует изменение концентрации при заполнении пор в объёме:

$$v_{V_{\text{Д}}}(t)=v_{\text{Д}}(t)\frac{S}{V}. \tag{20}$$

Если исходить из понятия скважистости зерна, можно ввести понятие коэффициента скважистости $k_{\text{скв}}=V_{\text{зм}}/V$, который представляет отношение объема зерновой массы к объему, занимаемому зерном с учетом наличия пространств между отдельными зернами. Коэффициент $k_{\text{скв}}$ всегда имеет значение меньше 1. Тогда

$$\frac{V}{S} = \frac{V_{\text{зм}}}{k_{\text{скв}} S} . \tag{21}$$

Назовем соотношение $\frac{S}{V_{\text{зм}}}$ коэффициентом формы:

$$k_f = \frac{S}{V_{\text{зм}}} . \tag{22}$$

Коэффициент представляет собой среднее отношение площади поверхности зёрнышка к его объёму. Измеряется в м$^{-1}$. Исходя из этого, получим следующее выражение:

$$\frac{V}{S} = \frac{V_{\text{зм}}}{k_{\text{скв}} k_f V_{\text{зм}}} = \frac{1}{k_f k_{\text{скв}}} . \tag{23}$$

И как следствие

$$\frac{S}{V} = k_f k_{\text{скв}} . \tag{24}$$

Тогда

$$v_{V_{\text{Д}}}(t) = v_{\text{Д}}(t) k_f k_{\text{скв}} . \tag{25}$$

В результате проведенных операций получаем следующее уравнение

$$v_{V_{\text{Д}}}(t) = 4 k_f k_{\text{скв}} K_D \frac{C(t)\left(1 - e^{-\frac{\left(\frac{d_{\text{ср}}}{4}\right)^2}{4 K_D t}}\right)}{d_{\text{ср}}} . \tag{26}$$

Таким образом, фактическая скорость диссоциации, отнесённая к объёму зерна, с учётом скважистости и соотношения площади поверхности к объёму одного зёрнышка, зависит от концентрации озоновоздушной смеси, которая может меняться во времени, коэффициента диффузии K_D и средних размеров зёрен или семян. Эти размеры известны и для некоторых культур приведены в таблице 1 [4].

Таблица 1 – Средние размеры зерен и семян [4]

Наименование растений	Размеры зерен и семян, мм		
	Длина	Ширина	Толщина
Пшеница	4,2–8,6	1,6–4,0	1,5–3,8
Рожь	5,0–10,0	1,4–3,6	1,2–3,5
Кукуруза	5,5–13,5	5,0–11,5	2,5–8,0
Ячмень	7,0–14,6	2,0–5,0	1,4–4,5
Овес	8,0–16,6	1,4–4,0	1,2–3,6
Рис	5,0–12,0	2,5–4,3	1,2–2,8
Просо	1,8–3,2	1,2–3,0	1,0–2,2
Чумиза	1,3–2,5	1,3–2,3	0,9–1,8
Гречиха	4,4–8,0	3,0–5,2	2,0–4,2
Горох	4,0–10,0	3,7–10,0	3,5–10,0
Чечевица	4,0–8,8	4,0–8,0	2,0–3,3
Фасоль	7,2–18,5	4,7–11,0	2,7–10,0
Соя	5,0–10,5	4,5–8,0	4,0–7,0
Подсолнечник	7,5–15,0	3,5–8,6	1,7–6,0
Клещевина	10,0–16,5	6,5–11,5	4,6–8,4
Рыжик	1,5–2,5	0,8–1,5	0,6–1,3

Коэффициент диффузии K_D характеризует способность зерен поглощать озон через поверхность, т.е. поры. При нормальных условиях хранения зёрен и семян в зернохранилище данная величина, зависящая от температуры, может считаться постоянной.

Однако, способность зёрен поглощать озон не бесконечна и может зависеть, как минимум, от количества пор и химического состава зерна, что может характеризоваться условной константой поглощения или её остаточной величиной, а также от площади поверхности зерна. Принятая авторами [1, 2] константа поглощения K является постоянной величиной для необработанных зёрен и измеряется в мг/м^3. Константа определяет количество поглощённого озона, которое может определяться обратимыми ($K_о$) и необратимыми ($K_н$) процессами. То есть имеет как минимум две составляющие $K = K_о + K_н$.

В случае поглощения зёрнами озона способность поглощать теряется. Очевидно, это величина будет зависеть от дозы озона, которая уже принята при обработке. То есть в некоторых предельных условиях K будет равно нулю. Однако, с течением времени обратимые процессы снова восстанавливают константу поглощения до значения $K_о$. Текущее (остаточное) значение возможного количества поглощения озона семенами обозначим $K_{ост} = K - \Delta K$

Если на данном этапе рассмотрения задачи пренебречь химическими процессами, то константа поглощения фактически представляет собой среднюю концентрацию озона на единицу объёма зерна. Считать её постоянной можно только относительно, так как она зависит от внешней концентрации озона. Возможно, именно этот факт и препятствует ее достоверному определению опытным путем. Кроме того, озон внутри семян может разлагаться со временем и таким образом освобождать место для поглощения новой порции озона.

Фактически и есть максимальная концентрация озона, приходящаяся на весь объем зерна.

$$KV = C_{порmax} V_{пор}. \tag{27}$$

Таким образом, получаем некоторую связь с максимальной концентрацией в порах $C_{порmax}$

$$K = C_{порmax} \frac{V_{пор}}{V}, \tag{28}$$

где $C_{порmax}$ – максимальная концентрация в порах, мг/м^3.

Учитывая, что максимальная концентрация в порах зависит от концентрации озоновоздушной смеси вне зерна

$$K = C \frac{V_{пор}}{V}. \tag{29}$$

Введём понятие коэффициента пористости зерна. Данный коэффициент является аналогом скважистости, однако, скважистость характеризует пустоты между зернами, а коэффициент пористости учитывает наличие пор в зернах. Тогда, коэффициент пористости зернового материала может быть описан в следующем выражении:

$$k_{пор} = \frac{V_{пор}}{V_{зм}}. \tag{30}$$

Следовательно, объём, который должен быть заполнен в зерне при обработке озоном:

$$V_{пор} = k_{пор} V_{зм}. \tag{31}$$

Тогда с учетом изменения во времени

$$K(t) = C(t)\frac{V_{пор}}{V} = C(t)\frac{k_{пор}V_{зм}}{V} = C(t)\frac{k_{пор}k_{скв}V}{V} = k_{пор}k_{скв}C(t). \tag{32}$$

Фактически объёмная скорость заполнения пор является скоростью изменения остаточного значения константы поглощения:

$$K_{ост} = K - dK, \tag{33}$$

$$\frac{dK}{dt} = -v_{V_Д} = -4k_f k_{скв} K_D \frac{C\left(1 - e^{-\frac{\left(\frac{d_{ср}}{4}\right)^2}{4K_D t}}\right)}{d_{ср}}, \quad (34)$$

Скорость при полном заполнении пор в семенах не будет равна нулю, так как присутствует процесс разложения озона. Допустим, известна скорость разложения озона $v_{ор}$, измеряемая в миллиграммах в секунду мг/с. Тогда зависимость (34) примет вид:

$$\frac{dK}{dt} = -v_{V_Д} + v_{op} = -4k_f k_{скв} K_D \frac{C\left(1 - e^{-\frac{\left(\frac{d_{ср}}{4}\right)^2}{4K_D t}}\right)}{d_{ср}} + v_{ор}. \quad (35)$$

Очевидно, скорость разложения также будет зависеть от концентрации озона в порах зернового материала и с течением времени стремиться к 0. Это обычно описывают экспоненциальным законом, который запишем в виде

$$v_{ор} = C_{пор}(t)\left(1 - e^{-K_{ор} dt}\right) \quad (36)$$

или

$$v_{ор} = 4k_f k_{скв} K_D \frac{Ce^{-\frac{\left(\frac{d_{ср}}{4}\right)^2}{4K_D t}}}{d_{ср}}\left(1 - e^{-K_{ор} t}\right), \quad (37)$$

где $K_{ор}$ – константа разложения озона.

После преобразования уравнение будет иметь вид:

$$\frac{dK}{dt} = -4k_f k_{скв} K_D \frac{Ce^{-K_{ор} t} e^{-\frac{d_{ср}^2}{4K_D t}}\left(e^{K_{ор} t} e^{\frac{d_{ср}^2}{4K_D t}} - 2e^{K_{ор} t} + 1\right)}{d_{ср}}. \quad (38)$$

Так как диффузия прекращается, когда $\frac{dK}{dt} = 0$, то

$$\frac{dK}{dt} = -4k_f k_{скв} K_D \frac{Ce^{-K_{ор} t} e^{-\frac{d_{ср}^2}{4K_D t}}\left(e^{K_{ор} t} e^{\frac{d_{ср}^2}{4K_D t}} - 2e^{K_{ор} t} + 1\right)}{d_{ср}} = 0 \quad (39)$$

или

$$e^{K_{ор} t} e^{\frac{d_{ср}^2}{4K_D t}} - 2e^{K_{ор} t} + 1 = 0. \quad (40)$$

Отсюда после преобразований получаем следующее решение для коэффициента диффузии:

$$K_D = -\frac{d_{ср}^2}{4t \ln\left(2 - e^{-K_{ор} t}\right)}. \quad (41)$$

Результаты и их обсуждение. Коэффициент диффузии может быть получен экспериментальным путем. Для этого должен быть известен коэффициент разложения озона.

Эксперимент может заключаться в том, что при известных параметрах зерновой массы ёмкость заполняется озоновоздушной смесью определённой концентрации. Через некоторое время, после того как скорость изменения концентрации становится постоянной, по полученной концентрации и известному времени возможно определить K_D .

Данный эксперимент провести достаточно сложно. Необходимо иметь точные датчики с достаточно высокой чувствительностью и скоростью обработки данных. Кроме того, необходимо знать константу разложения.

Если исходить из введённого понятия скорости разложения, то константу разложения с размерностью $с^{-1}$, можно определить в некотором конечном объеме по уравнениям в дифференциальной форме

$$v_{\text{ор}} = \frac{dC}{dt} = -C(t)\left(1 - e^{-K_{\text{ор}}t}\right) \tag{42}$$

или при переходе к конечным величинам

$$v_{\text{ор}} = \frac{\Delta C}{\Delta t} = -C_{\text{ср}}\left(1 - e^{-K_{\text{ор}}t}\right), \tag{43}$$

где $C_{ср}$ – среднее значение концентрации за время *t*.

Тогда

$$\Delta C = -C_{\text{ср}}\Delta t\left(1 - e^{-K_{\text{ор}}t}\right). \tag{44}$$

Отсюда

$$K_{\text{ор}} = -\frac{\ln\left(1 + \frac{\Delta C}{C_{\text{ср}}\Delta t}\right)}{t}. \tag{45}$$

Данная зависимость позволяет рассмотреть определение константы разложения на основе эксперимента, который может заключаться в следующем. Некоторый сосуд заполняется озоном. Концентрация озона в сосуде контролируется датчиком. Засекается время и изменение концентрации озона в озоновоздушной смеси в сосуде. Необходимо знать начальные и конечные значения концентрации и её изменение за время *t*.

Заключение. Проведенный анализ работ, предлагающих аналитическое описание процесса поглощения озона зерном, показал, что известные исследования недостаточно точно описывают данный процесс. В результате проведенных аналитических исследований на основе законов диффузии и с учетом особенностей геометрии зерновой массы получены зависимости, характеризующие процесс озонирования с учетом разложения озона.

Введены коэффициенты пористости, формы и скважистости, которые характеризуют особенности зерновой массы и могут быть получены экспериментальным путем. Особенностью полученных зависимостей для коэффициента диффузии и коэффициента разложения озона является возможность их применения для экспериментального определения значений коэффициентов.

Список источников

1. Смирнов А.А. Электротехнологическая озонаторная установка для обеззараживания кормовых смесей: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.20.02. – М., 2014. – 23 с.

2. Нормов Д.А., Пожидаев Д.В., Волов Р.В., Чижов Д.С., Тимофеев В.П. Исследование влияния электроозонирования на всхожесть семян // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – 2015. – №112. – С.1438-1451.

3. Рубин А.Б. Теоретическая биофизика: учебник. – М.: Медицина, 1983. – 272 с.

4. Волошин Е.В. Зерноведение с основами растениеводства: учебное пособие. – Оренбург: ОГУ, 2019. – 97 с.

5. Langmuir I., Schaefer V.J. The Effect of Dissolved Salts on Insoluble Monolayers // Journal of the American Chemical Society. – 1937. – Vol. 59 (11). – Pp. 2400-2414. DOI:10.1021/ja01290a091.

6. Лобанов М.Л., Зорина М.А. Методы определения коэффициентов диффузии: учебное пособие. – Екатеринбург: Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 2017. – 100 с.

7. Atkins P.W., Julio de Paula. Physical Chemistry for the Life Sciences. – 2006. – New York. – 642 p.

8. Conlisk A.T. Essentials of Micro- and Nanofluidics: With Applications to the Biological and Chemical Sciences. – 2013. – New York: Cambridge University Press. – 572 p.

9. Пожидаев И.А., Баскаков И.В., Оробинский В.И. Озоновоздушная смесь как средство дезинсекции зерна // Тенденции развития технических средств и технологий в АПК: материалы междунар. науч.-практ. конф. (Воронеж, 25 февраля 2022 г.). – Ч.I. – Воронеж: Воронежский ГАУ, 2022. – С. 255-263.

10. Steponavičienė A., Steponavičius D., Raila A., Kemzūraitė A. Modelling the ozone penetration in a grain layer // Journal of Environmental Engineering and Landscape Management. – 2012. – Vol. 20(4). Pp. 292-300. DOI: 10.3846/16486897.2011.645826 .

11. Baskakov I.V., Orobinsky V.I., Gievsky A.M., Gulevsky V.A., Chernyshov A.V. Ozone pest control of grain // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. International Conference on Advanced Agriculture for Sustainable Future (Uzbekistan, Tashkent, 23-25 February, 2022). – IOP Publishing Ltd, 2023. – Vol. 1138. – №012026. – 5 p. DOI: 10.1088/1755-1315/1138/1/012026.

References

1. Smirnov A.A. Electrotechnological ozonation plant for disinfection of feed mixtures: abstract. dis. ... candidate of technical Sciences: 05.20.02. – M., 2014. – 23 p.

2. Normov D.A., Pozhidaev D.V., Volkov R.V., Chizhov D.S., Timofeev V.P. Investigation of the effect of electrozoning on seed germination // Polythematic online electronic scientific journal of the Kuban State Agrarian University. – 2015. – Vol. 112. – Pp.1438-1451.

3. Rubin A.B. Theoretical biophysics: textbook. – M.: Medicine, 1983. – 272 p.

4. Voloshin E.V. Grain science with the basics of crop production: a study guide. – Orenburg: OSU, 2019. – 97 p.

5. Langmuir I., Schaefer V.J. (1937). The Effect of Dissolved Salts on Insoluble Monolayers // Journal of the American Chemical Society. – 1937. – Vol. 59 (11). Pp. 2400-2414. DOI:10.1021/ja01290a091.

6. Lobanov M.L., Zorina M.A. Methods for determining diffusion coefficients: a study guide. – Yekaterinburg: Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, 2017. – 100 p.

7. Atkins P.W., Julio de Paula. Physical Chemistry for the Life Sciences. – 2006. – New York. – 642 p.

8. Conlisk A.T. Essentials of Micro- and Nanofluidics: With Applications to the Biological and Chemical Sciences. – 2013. – New York: Cambridge University Press. – 572 p.

9. Pozhidaev I.A., Baskakov I.V., Orobinsky V.I. Ozone-air mixture as a means of grain disinfection // Trends in the development of technical means and technologies in agriculture: materials of the International Scientific and practical conference (Voronezh, February 25, 2022). – Part I. – Voronezh: Voronezh State Agrarian University, 2022. – Pp. 255-263.

10. Steponavičienė A., Steponavičius D., Raila A., Kemzūraitė A. (). Modelling the ozone penetration in a grain layer // Journal of Environmental Engineering and Landscape Management. – 2012. – Vol. 20(4). Pp. 292-300. DOI: 10.3846/16486897.2011.645826 .

11. Baskakov I.V., Orobinsky V.I., Gievsky A.M., Gulevsky V.A., Chernyshov A.V. Ozone pest control of grain // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. International Conference on

Advanced Agriculture for Sustainable Future (Uzbekistan, Tashkent, 23-25 February, 2022). – IOP Publishing Ltd, 2023. – Vol. 1138. – №012026. – 5 p. DOI: 10.1088/1755-1315/1138/1/012026.

Информация об авторах

И.А. Пожидаев – ведущий инженер; А.Д. Головин – ведущий инженер; И.В. Баскаков – доктор сельскохозяйственных наук, профессор; В.И. Оробинский – доктор сельскохозяйственных наук, профессор, Химченко Аркадий Васильевич – кандидат технических наук, доцент.

Information about the authors

I. Pozhidaev – Leading Engineer; A. Golovin – Leading Engineer; I. Baskakov – Doctor of Agricultural Sciences, Professor; V. Orobinsky – Doctor of Agricultural Sciences, Professor; A. Khimchenko – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor.

Вклад авторов все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
Contribution of the authors: all authors have made an equivalent contribution to the preparation of the publication.
The authors declare no conflict of interest.

Поступила в редакцию (Received): 15.01.2024 Принята к публикации (Accepted): 22.02.2024