

27. Lefroy R.D.B. Changes in soil organic matter as measured by organic carbon fractions and <sup>13</sup>C isotope abundance / R.D.B Lefroy, G.J. Blair, W.M. Strong // Plant Soil. – 1993. – Vol. 155 (156). – Pp. 399-402.

28. Leroy B.L.M. The quality of exogenous organic matter: Short-term influence on earthworm abundance / B.L.M. Leroy, A. Van den Bossche, S. De Neve, D. Reheul, M. Moens // European Journal of Soil Biology. – 2007. – Vol. 43. – Pp. 196-200.

29. Loginow W. Fractionation of organic carbon based on susceptibility to oxidation / W. Loginow, W. Wisniewski, S. Gonet, B. Ciescinska // Polish J. Soil Sci. – 1993. – Vol. 20. – Pp. 47-52.

30. Mirsky S.B. Evaluating soil management using particulate and chemically labile soil organic matter fractions / S.B. Mirsky, L.E. Lanyon, B.A. Needelman // Soil sci. Soc. Am. J. – 2008. – № 72. – Pp. 180-185.

31. Mitchell M.J. Nutrient cycling in Huntington Forest and Turkey lakes deciduous stands: Nitrogen and Sulfur / M.J. Mitchell // Can. J. For. Res. – 1992. – № 22. – Pp. 457-464.

32. Moody P.W. Soil organic carbon, permanganate fractions, and the chemical properties of acidic soils / P.W. Moody, S.A. Yo, R.L. Aitken // Australian j. Soil res. – 1997. – № 35. – Pp. 1301-1308.

33. Šařec O. Measuring of soil electrical conductivity for mapping of spatial variability of soil properties within a field / O. Šařec, P. Šařec, V. Prošek // Res. Agr. Eng. – 2002. – Vol. 48 (4). – Pp. 131-136.

34. Stanford G. Evaluation of ammonium release by alkalinepermanganate extraction as an index of soil nitrogen availability / G. Stanford // Soil sci. – 1978. – Vol. 126. – Pp. 244-253.

35. Szabó L. Application of environmental protection capacity (EPC<sub>G</sub>) value f soil in agricultural land use / L. Szabó, K. Tóth-Surányi // Landscape and Urban Planning. – 1993. – Vol. 27. – Vol. 169-174.

36. Tirol-Padre A. Assessing the reliability of permanganate-oxidizable carbon as an index of soil labile carbon / A. Tirol-Padre, J. Ladha // Soil sciencesociety of America journal. – 2004. – Vol. 68. – Pp. 969-978.

37. Von Lützw M. SOM fractionation methods: relevance to functional pools and to stabilization mechanisms / M. von Lützw, I. Kögel-Knabner, K. Ekschmitt, H. Flessa, G. Guggenberger, E. Matzner, B. Marschner // Soil Biol. Biochem. – 2007. – Vol. 39. – Pp. 2183-2207.

38. Weil R.W. Estimating active carbon for soil quality assessment: a simplified method for laboratory and field use / R.W. Weil, K.R. Islam, M. Stine, J.B. Gruver, S.E. Samson-Liebig // Am. J. Altern. Agric. – 2003. – Vol. 18. – Pp. 3-17.

39. Zlatník A. et al. Průzkum přirozených lesů na Podkarpatské Rusi. Sborník výzkumných ústavů zemědělských ČSR / A. Zlatník, Brno, 1938. – 524 s.

**Шум И.В., Бедерничек Т.Ю. Экологическое качество почвы: критерии оценки**

Проанализированы современные подходы к оценке качества почвы. Рассмотрены основные ее критерии, среди которых: кислотность, удельная электропроводность, содержание лабильного органического вещества. Последний показатель предлагается определять по содержанию легкоокисляемых органических соединений, которые окисляются нейтральным раствором перманганата калия. Также обоснована целесообразность определения стабильности и экологической емкости органического вещества почвы по соотношению оптической плотности экстрактов органических соединений в водных растворах NaOH и NaF.

**Ключевые слова:** кислотность, удельная электропроводность, лабильное органическое вещество почвы, экологическая емкость почвы.

**Shum I.V., Bedernichek T.Yu. Soil environmental quality: criteria of evaluation**

The modern approaches to evaluation of soil environmental quality were analyzed in this paper. The basic criteria for its quality, such as acidity, specific electrical conductivity, content of labile organic matter were described. The last parameter is proposed to be measured according to the content of organic compounds which are oxidized with a neutral solution of potassium permanganate. Also, it was proposed to determine the stability and environmental protection capacity of soil organic matter. The procedure is based on the measurement of optical densities' ratios in the extracts of organic compounds in aqueous solutions of NaOH and NaF.

**Keywords:** acidity, specific electrical conductivity, labile soil organic matter, environmental protection capacity of soil.

**3. ТЕХНОЛОГІЯ ТА УСТАТКУВАННЯ ЛІСОВИРОБНИЧОГО КОМПЛЕКСУ**

УДК 535.343.2

*Проф. З.П. Чорній, д-р фіз.-мат. наук;  
доц. О.Р. Онуфрив, канд. фіз.-мат. наук;  
ст. викл. І.Б. Пірко, канд. фіз.-мат. наук; доц. В.М. Салапак,  
канд. фіз.-мат. наук; асист. М.В. Дячук – НЛТУ України, м. Львів*

**РАДІАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ФЛЮОРОГАЛОГЕНІДІВ**

У лінійній моделі іонного кристала розраховано радіаційні параметри кристалів флюорогалогенідів. Показано, що радіаційне забарвлення у кристалах флюорогалогенідів обумовлене локалізацією носіїв заряду на електрично заряджених власних структурних дефектах. Розраховано кінетику наростання F-центрів, їх граничну концентрацію та енергію генерації.

**Ключові слова:** центри забарвлення, радіація, кристали.

**Вступ.** На відміну від основної групи кристалів галогенідів двоховалентних металів (кристалів флюоритів, галогенідів барію, стронцію, кальцію), які є радіаційно стійкими матеріалами [1-3] (чисті кристали не забарвлюються під дією іонізуючої радіації), кристали флюорогалогенідів (BaFCl, BaFBr, SrFCl) інтенсивно забарвлюються за кімнатної температури і знайшли широке застосування в комп'ютерній флюорографії [4,5]. Причина такої різкої відмінності між цими класами кристалів полягає в природі власних структурних дефектів кристалічної ґратки. Коли в більшості кристалів галогенідів двоховалентних металів домінують дефекти за Френкелем [6-8], то в кристалах MeFX домінують дефекти за Шоткі [9]. Саме дефекти за Шоткі обумовлюють специфіку радіаційних процесів кристалів флюорогалогенідів.

**1. Механізм утворення центрів забарвлення у кристалах флюорогалогенідів**

У кристалах MeFX дефекти за Шоткі містять одну катіонну і дві аніонні вакансії, тобто є  $(V_F)^+(V_C)^{2-}(V_X)^+$  – комплексами, де  $(V_C)^{2-}$  – катіонна вакансія,  $(V_F)^+$  і  $(V_X)^+$  – вакансії іона фтора і галогена, відповідно. Цей вакансійний комплекс можна схематично зобразити у вигляді  $\oplus_1 \equiv \oplus_2$ , де  $\equiv$  – вакансія катіона основи,  $\oplus_1$  і  $\oplus_2$  – вакансія іона фтора і галогена відповідно. Дефекти за Шоткі термічно стабільні, а за  $T > 250$  К вони термодисоціюють. При їх термодисоціації в ґратці кристала виникають мобільні аніонні вакансії, які обумовлюють виникнення струмів термостимульованої деполаризації (поляризації), максимум яких розташований в області кімнатної температури [5]. Виходячи із структури дефектів за Шоткі, термодисоціація може протікати двома способами:



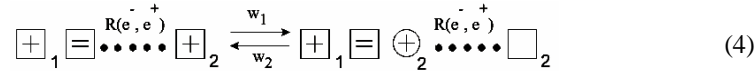


Енергію активації даних процесів можна записати у вигляді

$$E = \frac{1}{2} E_k + E_0; E_k = 1,5 E_{зв}, \quad (3)$$

де:  $E_k$  – енергія кулонівської взаємодії між аніонною вакансією  $\left[ \oplus \right]$  і  $\left[ \equiv \oplus \right]$  – комплексом;  $E_{зв}$  – енергія електростатичної взаємодії в бівакансійному комплексі;  $E_0$  – енергія активації міграції аніонної вакансії.

Очевидно, що чисельні значення  $E_k$  і  $E_0$  залежать від того, яка з аніонних вакансій ( $\oplus_1$  чи  $\oplus_2$ ) відщеплюється від дефектів за Шоткі (рівняння 1 і 2). Теоретичні розрахунки [4] і експериментальні дані [5] показали, що термодисоціація дефектів за Шоткі протікає згідно з рівнянням (1) і за кімнатної температури в ґратці кристалів MeFX наявні мобільні галогенні вакансії і відповідно після опромінення кристалів в спектрах наведеного поглинання спостерігаються смуги поглинання  $F(X)$ -центрів, які утворюються за схемою

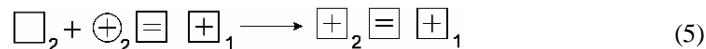


де:  $R(e^-, e^+)$  – створена іонізуючою радіацією ( $R$ ) електронно-діркова пара ( $e^-, e^+$ );  $\left[ \oplus_2 \right] \rightarrow \left[ \oplus_2 + e^- \right] - F(X)$ -центр, розміщений в позиції  $X$ -іона галогена;  $\oplus_2$  – локалізована дірка у вузлі галогена;  $w_1$  і  $w_2$  – імовірність утворення комплементарного центра забарвлення та імовірність їх висвітлення при розпаді електронно-діркової пари в кристалі; крапками позначені іони основи кристала.

Утворені за схемою (4) центри забарвлення стабільні за таких умов:

- енергія активації міграції  $F$ -центра вища за енергію міграції аніонної вакансії;
- енергія термодисоціації діркового центра ( $\oplus_1 \equiv \oplus_2$ -центра) вища за енергію термодисоціації дефектів за Шоткі ( $\oplus_1 \equiv \oplus_2$ -вакансійного комплексу).

Обидві умови справджуються в кристалах флюорогалогенідів за  $T < 300 \text{ K}$ . За вищих температур  $F$ -центри набувають мобільності, що обумовлює знебарвлення кристала:



## 2. Розрахунок радіаційних параметрів кристалів MeFX

У лінійній моделі іонного кристала [10, 11] розраховано радіаційні параметри ( $w_1, w_2, C_1/C_0, E$ ) кристалів флюорогалогенідів (табл. 1) та кінетику наростання і висвічування  $F(X)$ -центрів (рис. 1 і 2, табл. 2).

Табл. 1. Радіаційні параметри кристалів флюорогалогенідів

№з/п	$C_0$	l	$w_1$	$w_2$	$C/C_0$	$E$ (eB)
1	0,10	8 a	0,357	0,095	0,790	42,0
2	0,03	12 a	0,364	0,036	0,910	41,2
3	0,125	16 a	0,366	0,024	0,942	41,0

1 – середня відстань між аніонною вакансією  $\left[ \oplus \right]$  і  $\left[ \equiv \oplus \right]$  – комплексом;  $w_1$  – імовірність утворення центрів забарвлення при розпаді електронно-діркової пари;  $w_2$  – імовірність висвітлення центрів забарвлення;  $C$  – концентрація  $F$ -центрів в кристалі на стадії насичення забарвлення;  $C_0$  – концентрація дефектів Шоткі в кристалі до його опромінення іонізуючою радіацією;  $E$  – енергія генерації генетичної пари центрів забарвлення;  $a$  – параметр ґратки кристала.

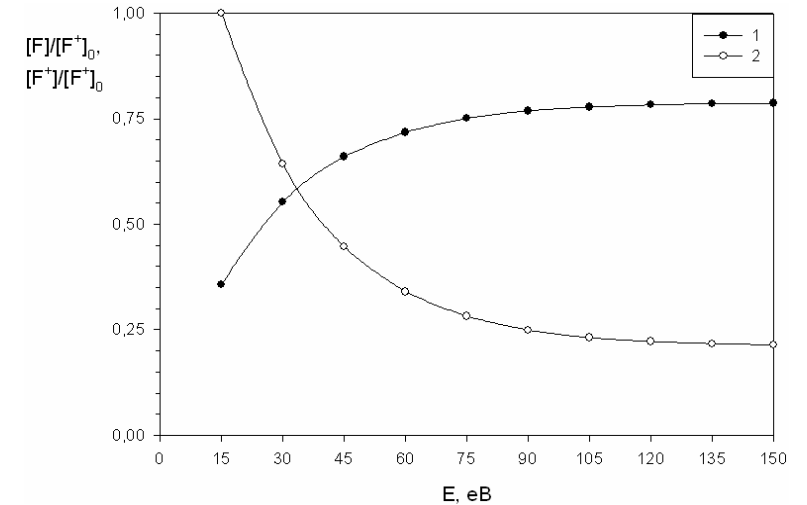


Рис. 1. Кінетика наростання концентрації  $F$ -центрів  $[F]$  (крива 1) та зменшення концентрації аніонних вакансій у кристалі  $[F^+]$  (крива 2);  $[F^+]_0$  – концентрація аніонних вакансій у неопроміненому кристалі

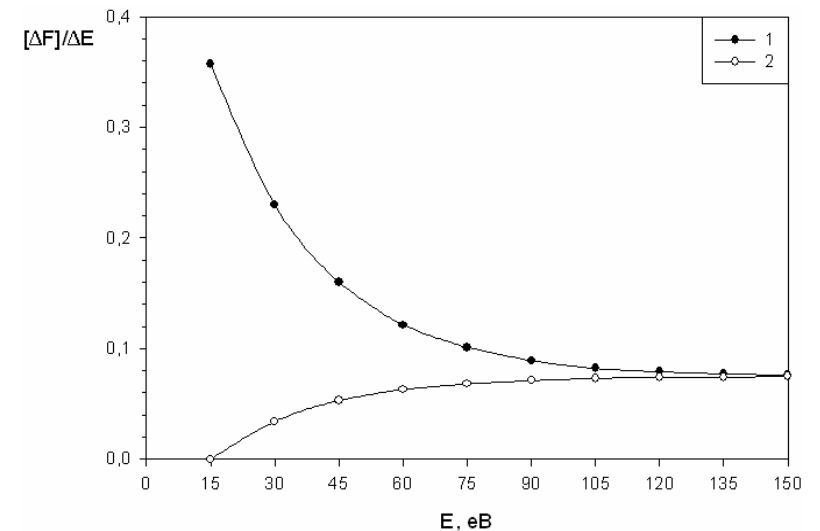


Рис. 2. Швидкість висвічування (крива 1) та наростання (крива 2) концентрації  $F$ -центрів у процесі опромінення кристала іонізуючою радіацією (концентрація дефектів Шоткі  $C=0,1$  мол. %)

Табл. 2. Результати розрахунків кінетики наростання і висвітлювання F-центрів у кристалах флюорогалогенідів з концентрацією дефектів Шоткі  $C=0,1$  мол. %.

$n$	$[F^+]$	$[\Delta F]_1$	$[\Delta F]_2$	$[F]$
1	1,000	0,357	0	0,357
2	0,643	0,230	0,034	0,553
3	0,447	0,160	0,053	0,660
4	0,340	0,121	0,063	0,718
5	0,282	0,101	0,068	0,751
6	0,249	0,089	0,071	0,769
7	0,231	0,082	0,073	0,778
8	0,222	0,079	0,074	0,783
9	0,217	0,077	0,074	0,786
10	0,214	0,076	0,075	0,787

$n$  – число ізодоз опромінення ( $E/n=1,5E_g$ ),  $E$  – енергія іонізуючих випромінювань,  $N$  – число пар дефектів в кристалі,  $E_g$  – ширина забороненої зони);  $[F^+]$  – концентрація аніонних вакансій в кристалі;  $[\Delta F]_1$  і  $[\Delta F]_2$  – концентрація утворених і висвітлених F-центрів при опроміненні  $n$ -ою дозою радіації;  $[F]$  – концентрація F-центрів.

**3. Результати дослідження**

Кристали флюорогалогенідів є унікальними за своїми радіаційними властивостями. Ці кристали радіаційно стійкі, якщо їх опромінувати за  $T < 250$  К. За  $T > 250$  К у кристалах виникає радіаційне забарвлення, величина якого зростає з підвищенням температури. Максимальне забарвлення кристалів спостерігається за кімнатної температури. З подальшим підвищенням температури забарвлення кристала зменшується. Крива температурної залежності оптичної густини в F (X)-смугах поглинання практично співпадає з термограмою струмів термостимульованої деполіризації, які виникають внаслідок термодисоціації дефектів Шоткі (рівняння 1).

У лінійній моделі іонного кристала специфіку термічної залежності ефективності генерації центрів забарвлення у кристалах флюоритів можна пояснити таким чином. Дефекти Шоткі ( $\oplus_1 \equiv \oplus_2$ -комплекси) представляють собою пару електричних диполів з протилежно направленими дипольними моментами. Розподіл потенціалів вздовж іонного ланцюга, обмеженому по довжині дефектами Шоткі, наведено на рис. 3.

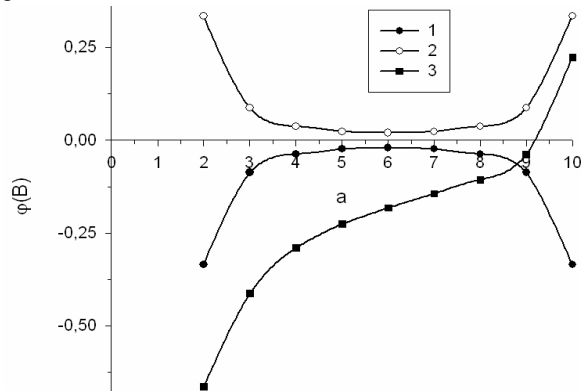
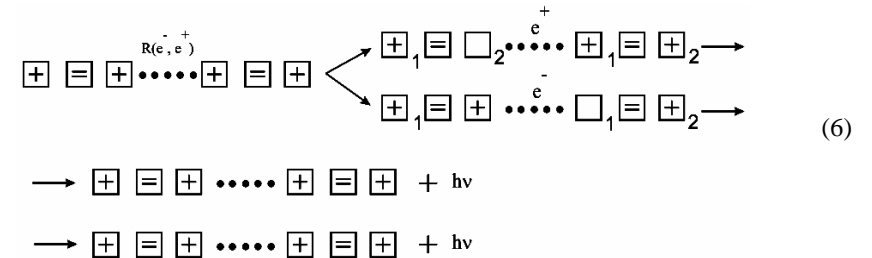


Рис. 3. Розподіл електричного потенціалу вздовж іонного ланцюга  $\oplus \equiv \oplus \dots \oplus \equiv \oplus$  (криві 1 і 2) та  $\oplus \equiv \square \dots \oplus \equiv \oplus$  (крива 3)

За такого розподілу потенціалу дефект Шоткі може локалізувати на аніонній вакансії електрон (рис. 3, крива 1) і не може захопити дірку (крива 2). Після локалізації електрона на бідиполі (утворення  $\oplus \equiv \square$  – електронного центра) розподіл електричного потенціалу різко змінюється (крива 3). Електричне поле змушує дірку рухатися в бік центра забарвлення і рекомбінувати на ньому. Таким чином, в області низьких температур, за яких дефекти Шоткі термічно стабільні, радіаційні процеси протікають за схемою:



В області температур, за яких дефекти Шоткі стабільні, протікають рекомбінаційні процеси без утворення центрів забарвлення. За  $T > 250$  К дефекти Шоткі термодисоціюють за схемою (1). Внаслідок термодисоціації у кристалі утворюються просторово віддалені  $\oplus_1$  та  $\oplus_2$  – заряджені точкові дефекти, які вздовж іонного ланцюга створюють електричне поле, потенціал якого зображений на рис. 4. Цей розподіл потенціалу забезпечує високу імовірність  $w_1$  генерації центрів забарвлення (табл. 1). Утворені центри забарвлення (F та  $\oplus \equiv \oplus$ -центри) є електронейтральними, імовірність рекомбінації на них носіїв заряду  $w_2$  є мала (табл. 1).

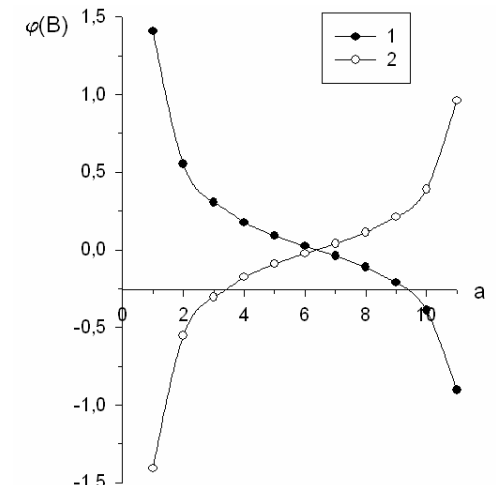


Рис. 4. Розподіл електричного потенціалу вздовж іонного ланцюга  $\oplus \equiv \dots \oplus$ : крива 1 – для електрона ( $e^-$ ), крива 2 – для дірки ( $e^+$ ).

На стадії насичення забарвлення кристала концентрація центрів забарвлення  $C$  визначається за формулою

$$\frac{C}{C_0} = \frac{w_1}{w_1 + w_2} \quad (7)$$

Завдяки тому, що  $w_1 > w_2$ , приблизно 90 % із наявних у кристалі структурних дефектів під дією радіації перетворюються в центри забарвлення. Саме висока радіаційна чутливість кристалів забезпечує широке застосування цього класу матеріалів у технічних пристроях [12].

### Література

1. Hayes W. Crystals with fluorite structure / W. Hayes, A.M. Stoneham. – Oxford, 1974. – 448 p.
2. Chornij Z.P. Phys. Stat. Sol. / Z.P. Chornij. – 2001. – Vol. 223. – Pp. 757-765.
3. Chornij Z.P. Physic of strong body / Z.P. Chornij, S.I. Kachan. – 2004. – Vol. 11. – Pp. 239-242.
4. Крочук А.С. Украинский физический журнал / А.С. Крочук, О.Р. Онуфрив, З.П. Чорний. – 1988. – Т. 33. – С. 1803-1804.
5. KroChuk A.S. Phys. Stat. Sol. (b) / A.S. KroChuk, O.R. OnuFriv, Z.P. Chornij. – 1989. – Vol. 154. – Pp. K9-K12.
6. Barsis E. Chem. Phys. Stat. Sol (a) / E. Barsis, A.J. Taylor. – 1993. – Vol. 48. – № 10. – Pp. 4362-4367.
7. Bollman W. Phys. Stat. Sol (a) / W. Bollman, P. Gorlich, W. Nauk. – 1970. – Vol. 3. – Pp. 157-170.
8. Hood G.M. / J. Appl. Phys / G.M. Hood, J.A. Morrison. – 1980. – Vol. 51. – Pp. 3971-3972.
9. Somaiah K. Hari babu V. Phys. Stat. Sol / K. Somaiah. – 1983. – Vol. 117. – Pp. 75-79.
10. Chorniy Z.P. Crystals SrCl<sub>2</sub>-K radiation sensitivity / Z.P. Chorniy, I.B. Pirko, V.M. Salapak // Functional materials. – 2011. – Vol. 18. – № 2. – Pp. 206-210.
11. Чорний З.П. FD-центри в кристалах флюоритів, легованих лужними металами / З.П. Чорний, І.Б. Пірко, В.М. Салапак, М.Р. Панасюк // Журнал фізичних досліджень. – 2012. – Т. 16. – № 1. – С. 1602-1-1602-8.
12. Пат (США) № 3546128, 1970; Пат (ФРГ) № 2721517, 1978; Пат. (США) № 4208470, 1980.

### Чорний З.П., Онуфрив О.Р., Пірко І.Б., Салапак В.М., Дячук Н.В. Радиационные свойства кристаллов флюорогалогенидов

В линейной модели ионного кристалла рассчитаны радиационные параметры кристаллов флюорогалогенидов. Показано, что радиационная окраска в кристаллах флюорогалогенидов обусловлена локализацией носителей заряда на заряженных собственных структурных дефектах. Рассчитаны кинетика нарастания F-центров, их предельная концентрация и энергия генерации.

**Ключевые слова:** центры окраски, радиация, кристаллы.

### Chornij Z.P., Onufriv O.R., Pirko I.B., Salapak V.M., Djachuk N.V. The radiative properties of crystals fluorogalogenides

In the linear model of an ionic crystal calculated radiation parameters crystals fluorogalogenides. It is shown that the radiation coloring in crystals fluorogalogenides due to the localization of the charge carriers by charged intrinsic structural defects. Calculated kinetics of growth of F-centers, their maximum concentration and energy generation.

**Keywords:** color centers, radiation, the crystals.

УДК 66.047

Доц. Д.П. Кіндзера, канд. техн. наук;  
проф. В.М. Атаманюк, д-р техн. наук; асист. М.І. Мосюк;  
магістр Б.І. Здибель – НУ "Львівська політехніка"

### ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ШАРУ ТА ГІДРОДИНАМІКИ ПРОФІЛЬТРУВАННЯ ТЕПЛОГО АГЕНТА КРИЗЬ ШАР ПІСЛЯСПИРТОВОЇ БАРДИ

Проведено аналіз сучасних технологій утилізації після спиртової барди (барди), на основі якого обґрунтовано, що найбільш раціональною є технологія з утворенням сухого продукту. Для реалізації висушування барди запропоновано метод фільтраційного сушіння.

ня. Проведено узагальнення досліджень гідродинаміки фільтраційного сушіння барди, внаслідок чого отримано критеріальне рівняння для визначення втрат тиску.

**Ключові слова:** післяспиртова барда, утилізація, гранулометричний склад, гідродинаміка, критеріальне рівняння.

На сьогодні перед спиртовою промисловістю України постає завдання щодо раціональної утилізації відходів і побічних продуктів, до яких належить післяспиртова барда (барда), вуглекислота, відпрацьовані дріжджі, ефіроальдегідна фракція і сивушні масла. Утилізація зернової барди, зважаючи на її значні обсяги (в середньому на 1 дал спирту отримують 14 м<sup>3</sup> барди) та закисання протягом доби, є актуальним завданням, яке необхідно вирішувати виробниками спиртової продукції [2]. Барда містить протеїни, жири, клітковину і безазотисті екстрактивні речовини, включаючи незброджений цукор і крохмаль, які становлять від 30 до 40 % сухої речовини від вихідної сировини [3, 4]. Великий вміст білкових речовин, а також наявність вітамінів роблять барду найціннішою складовою частиною кормового раціону великої рогатої худоби в осінній та зимовий періоди. Проблеми з утилізацією барди особливо актуальні у весняно-літній період, коли знижується її споживання тваринницькими комплексами, тоді спиртові заводи вимушено знижують продуктивність, або працюють зі скиданням останньої у накопичувальні ставки або на поля фільтрації, чим створюють потенційну загрозу забруднення річок, водойм, а також довкілля.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Відомими є кілька способів утилізації барди. Технологія перероблення барди на біогаз заснована на анаеробному бродінні. Перевагою цього методу перероблення є відносно низькі експлуатаційні витрати, проте необхідними є значні земельні ділянки для встановлення метантенків, основним недоліком є тривалий період виходу на робочий режим, який становить близько 6 місяців [4, 5]. Для утилізації барди застосовують схему з використанням апаратів холодного випаровування (АХВ), принцип роботи яких заснований на випаровуванні рідини в присутності гетерогенно-контактного наповнювача з високою питомою поверхнею в інтенсивному газовому потоці. Обладнання АХВ дає змогу істотно знизити витрати на розділення рідкої частини барди на кормовий концентрат, воду і вуглекислий газ. Існують схеми виробництва кормових дріжджів з барди, згідно з якою дріжджові клітини, використовуючи полісахариди та азотовмісні неорганічні сполуки, синтезують білок, вітаміни та інші речовини [3].

Зважаючи на те, що до складу барди входять клітковина, протеїни, жири, мінеральні сполуки, амінокислоти, у світовій практиці найефективнішим методом її утилізації вважається висушування, який дає змогу підвищити ефективність спиртного виробництва (кошти від реалізації сухої барди на кормові цілі покривають 30-40 % виробничих витрат, що сприяє зниженню собівартості спирту на 20-30 %), а також знизити негативний вплив відходів спиртозаводів на навколишнє середовище [2, 6]. Існують два відмінні між собою способи отримання сухої барди. Перший спосіб базується на випарюванні води з барди, однак є енергозатратним [7]. Другий спосіб отримання сухої барди полягає в її попередньому фільтруванні чи центрифугуванні та сушінні отриманого продукту. Для висушування барди використовують барабанні сушарки, сушарки киплячого шару, розпилюючі сушарки. Процес сушіння барди до вологості 10 % супроводжується значними енер-