

**Дмитревський Дмитро В'ячеславович**, канд. техн. наук, доц., факультет обладнання та технічного сервісу, Харківський державний університет харчування та торгівлі. Адреса: вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051. Тел.: (057)349-45-56; e-mail: oborud.hduh@gmail.com.

**Дмитревский Дмитрий Вячеславович**, канд. техн. наук, доц., факультет обладнання та технічного сервісу, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: (057)349-45-56; e-mail: oborud.hduh@gmail.com.

**Dmitrevskyi Dmitro**, PhD. Associate Professor, Faculty of equipment and technical services, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Address: Klochkivska str., 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: (057)349-45-56; e-mail: oborud.hduh@gmail.com.

**Бондаренко Роман Юрійович**, студ., факультет обладнання та технічного сервісу, Харківський державний університет харчування та торгівлі. Адреса: вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051. Тел.: (057)349-45-56; e-mail: oborud.hduh@gmail.com.

**Бондаренко Роман Юрьевич**, студ., факультет обладнання та технічного сервісу, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: (057)349-45-56; e-mail: oborud.hduh@gmail.com.

**Bondarenko Roman**, student, Faculty of equipment and technical services, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Address: Klochkivska str., 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: (057)349-45-56; e-mail: oborud.hduh@gmail.com.

*Рекомендовано до публікації д-ром техн. наук, проф. О.Г. Терешкіним.*

*Отримано 30.09.2017. ХДУХТ, Харків.*

DOI: 10.5281/zenodo.1108583

УДК 637.134

## **ПРИСКОРЕННЯ ЕМУЛЬСІЙ ЯК ОСНОВНИЙ ФАКТОР ГІДРОДИНАМІЧНОГО ДИСПЕРГУВАННЯ ЖИРОВОЇ ФАЗИ МОЛОКА**

**К.О. Самойчук**

*Знайдено аналітичні залежності для визначення середнього діаметра жирової кульки після гідродинамічного диспергування та прискорення руху молочної емульсії, які базуються на критерії руйнування крапель Вебера, унаслідок чого прискорення здатне стати універсальним, об'єднуючим*

чинником руйнування жирових частинок емульсії для більшості типів гомогенізаторів (клапанних, струминних, імпульсних, роторних, відцентрових і зміщувальних).

**Ключові слова:** гомогенізація, емульсія, молоко, гомогенізатор, диспергування, теорія, прискорення емульсії.

## УСКОРЕНИЕ ЭМУЛЬСИИ КАК ОСНОВНОЙ ФАКТОР ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ЖИРОВОЙ ФАЗЫ МОЛОКА

**К.О. Самойчук**

*Найдены аналитические зависимости для определения среднего диаметра жирового шарика после гидродинамического диспергирования и ускорения движения молочной эмульсии, которые базируются на критерии разрушения капель Вебера, в результате чего ускорение способно стать универсальным, обобщающим фактором разрушения жировых частиц эмульсии для большинства типов гомогенизаторов (клапаных, струйных, импульсных, роторных, центробежных и смесительных).*

**Ключевые слова:** гомогенизация, эмульсия, молоко, гомогенизатор, диспергирование, теория, ускорение эмульсии.

## ACCELERATION OF EMULSION AS A BASIC FACTOR OF HYDRODYNAMIC DISPERSING OF MILK FAT PHASE

**K. Samoichuk**

*The article highlights the main obstacle to the creation of highly effective homogenizers of fat emulsions with the reduced energy consumption – the lack of a uniform theory of fine dispersed emulsions dispersion and, as a consequence, a single factor (factors) for the destruction of fat particles (droplets) of the dispersed phase. The reasons for using the universal criterion of a fatty ball deformation and destruction are shown – Weber's criterion, for determining which it is necessary to calculate the slip rate of the disperse particle in relation to the dispersion phase. Given the difficulty in determining the slip rate of fatty particles, it is proposed to use the acceleration parameter of the emulsion. With the advent of acceleration, due to the difference in density between it and the surrounding plasma, inertial forces that cause the fat droplets to move with a speed different from the dispersion medium appear.*

*The purpose of the article is to determine the relationship between the acceleration of the milk emulsion movement and velocity of the fatty ball relative to its plasma (velocity) and Weber criterion.*

*In order to achieve the goal, an estimated flow pattern of the emulsion with fatty ball with acceleration is drawn up. As a result of mathematical transformations, based on classical theories of kinematics and hydrodynamics, analytical dependences have been found to determine the mean diameter of the fatty*

ball after hydrodynamic dispersion and acceleration of the milk emulsion movement based on the criterion for the destruction of Weber drops. The obtained dependences are based on the definition of the acceleration of the emulsion movement – a parameter that is easily determined for any type of homogenizer, which can become universal – a unifying factor for the destruction of fat particles of the emulsions for most types of homogenizers (valve, jet, pulse, rotary, centrifugal, and membrane).

The index – the homogenization coefficient, which binds acceleration of the emulsion movement with an average diameter of the fat fraction of the milk emulsion, which characterizes physical and mechanical properties of the emulsion, the value of which is to be specified experimentally – is introduced.

A hypothesis that the coefficient of surface tension at the boundary of fat-ball-plasma of milk has physical content of the specific energy per unit of the surface of the fatty ball is put forward. It is similar to the surface theory of the crushing of bodies P. R. Rittinger.

**Keywords:** homogenization, emulsion, milk, homogenizer, dispersion, theory, acceleration of emulsion.

**Постановка проблеми у загальному вигляді.** У народному господарстві широко розповсюджені процеси приготування однорідних тонкодисперсних емульсій шляхом їх гомогенізації. Диспергування і гомогенізація використовується у виробництві заміників молока, питного молока і молочних продуктів, морозива, маргаринів, майонезів, кетчупів тощо [1–3]. Незважаючи на загальну потребу у високо-ефективних і універсальних гомогенізаторах-диспергаторах із низькими енерговитратами (2–4 кВт·год/т) та високим ступенем дисперсності (0,7–1,0 мкм), сьогодні такі машини відсутні [1; 2]. Основною причиною цього є відсутність єдиної теорії диспергування дрібнодисперсних емульсій (розмірами менше ніж 5–10 мкм) і, як наслідок, єдиного чинника руйнування жирових частинок (крапель) дисперсної фази.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Сьогодні існують більше семи основних гіпотез диспергування природної дрібнодисперсної жирової емульсії – коров'ячого молока для основних типів гомогенізаторів (клапанних, імпульсних, пульсаційних, вакуумних і струминних) [1–3]. Причиною цієї невизначеності є неможливість спостерігати за процесами деформації та руйнування жирової кульки молока, що спричиняють високі швидкості руху жирових частинок (до 200 м/с); мікроскопічні розміри жирових кульок (0,6–5,0 мкм); непрозорість молочної емульсії; мала різниця показників густини молочної плазми та молочного жиру; необхідність у розташуванні об'єктива оптичного мікроскопа на відстані менше ніж 1 мм від об'єкта дослідження; велика довжина зон руйнування жирових кульок відносно їх розмірів (на три порядки більше ніж

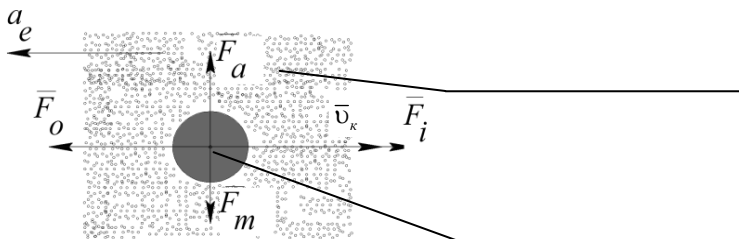
діаметр жирової кульки). Уперше зображення руйнування жирових частинок молока вдалося отримати лише за допомогою пульсуючих мікролазерів у щілині клапанного гомогенізатора. Доведено, що перед руйнуванням жирові кульки витягуються в тонкі циліндри (нитки) [4].

В основі більшості всіх гіпотез гомогенізації лежать механізми руйнування крапель рідини, кількість яких більше десяти. Їх аналіз із виділенням основного параметра руйнування краплі свідчить про те, що майже всі механізми базуються на визначенні швидкості потоку рідини [5]. З огляду на це стає зрозумілим, чому універсальним критерієм деформації та руйнування жирової кульки є критерій Вебера. За цим критерієм діаметр кульки обернено пропорційний квадрату швидкості її ковзання відносно навколишньої плазми, що близький до більшості механізмів диспергування. Один із механізмів руйнування, Релея–Тейлора, базується на визначенні прискорення потоку емульсії, але за великих чисел Бонда також визначається критерієм Вебера [6]. Для розрахунку ступеня диспергування емульсії за критерієм Вебера необхідно визначити швидкість ковзання жирової кульки, що є складним для більшості гомогенізаторів.

Для того щоб спростити завдання, дослідники використовують замість швидкості ковзання параметри, які легко піддаються розрахунку, наприклад швидкість потоку емульсії [1; 3]. Але параметр швидкості потоку не визначає швидкості ковзання жирової кульки. Саме тому однакові значення швидкості, наприклад для струминної та клапанної гомогенізації, дають різні значення ефективності. І саме тому швидкість потоку молочної емульсії не може бути універсальним чинником гомогенізації. Швидкість потоку емульсії може бути дуже велика, але якщо жирова кулька рухається разом із дисперсійним середовищем, то її швидкість ковзання дорівнює нулю та руйнування не відбувається. Диспергування відбувається лише в разі раптової зміни швидкості потоку, що визначається прискоренням потоку емульсії. У разі прискорення, за рахунок різниці густини між нею та навколишньою плазмою виникають інерціальні сили, що змушують жирові краплі рухатися з відмінною від дисперсійного середовища швидкістю.

**Мета статті.** Прискорення руху емульсії – це параметр, який легко визначити для будь-якого типу гомогенізатора, що здатен стати універсальним, об'єднуючим чинником руйнування жирових частинок емульсій для будь-якого типу гомогенізаторів. Тому метою цієї статті є визначення зв'язку між прискоренням руху молочної емульсії, швидкістю жирової кульки відносно навколишньої плазми (швидкістю ковзання) та критерієм Вебера.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Припустимо, що певний об'єм молочної емульсії рухається з прискоренням  $a_e$  (рис. 1).



**Рис. 1. Розрахункова схема руху емульсії з жировою кулькою з прискоренням**

При цьому на жирову кульку діють: архімедова сила  $F_a$ , сила ваги  $F_T$ , сила інерції  $F_i$  і сила опору  $F_o$ . За рахунок різниці густини між жировою кулькою та молочною плазмою виникає швидкість ковзання  $V_k$ . Сили  $F_a$  і  $F_T$  близькі за значеннями та за великих значень  $a_e$   $F_a$  ( $F_T$ )  $\ll F_i$  ( $F_o$ ), тому їх впливом нехтуємо. Складемо рівняння руху жирової кульки в проекції на горизонталь:

$$F_o = F_i, \quad (1)$$

$$c \frac{\rho_{ml} v_k^2}{2} S_x = \rho_k V_k a, \quad (2)$$

де  $c$  – коефіцієнт опору руху жирової кульки;  $\rho_{ml}$ ,  $\rho_k$  – густина плазми молока та жирової кульки відповідно,  $\text{кг/м}^3$ ;  $S_x$  – характеристична площа перерізу жирової кульки перпендикулярна напрямку її руху,  $\text{м}^2$ ;  $V_k$  – об'єм жирової кульки,  $\text{м}^3$ ,  $a$  – прискорення руху жирової кульки,  $\text{м/с}^2$ .

Ураховуючи, що для подовжених тіл (кулька перед руйнуванням істотно деформується)  $S_x$  визначається з формули

$$S_x = V_k^{2/3}, \quad (3)$$

то об'єм жирової кульки буде дорівнювати

$$V_{\kappa} = \frac{\pi d_{\kappa}^3}{6}, \quad (4)$$

де  $d_{\kappa}$  – діаметр жирової кульки, м.

Прискорення руху жирової кульки  $a = a_e$ . Таким чином, рівняння (1) запишемо у вигляді

$$c \frac{\rho_{nl} v_{\kappa}^2}{2} = \rho_{\kappa} a_e d_{\kappa} \sqrt[3]{\frac{\pi}{6}}. \quad (5)$$

Звідки прискорення руху емульсії буде дорівнювати

$$a_e = v_{\kappa}^2 \frac{c \rho_{nl}}{2 \rho_{\kappa} d_{\kappa}} \sqrt[3]{\frac{6}{\pi}}. \quad (6)$$

Розрахунок критерію Вебера для жирової кульки виглядає таким чином:

$$We = \frac{d_{\kappa} \rho_{nl} v_{\kappa}^2}{\sigma_{\text{ж-н}}}, \quad (7)$$

де  $\sigma_{\text{ж-н}}$  – поверхневий натяг жирової кульки, Н/м.

Швидкість жирової кульки, необхідна для руйнування жирової кульки діаметром  $d_{\kappa}$ , дорівнює

$$v_{\kappa} = \sqrt{\frac{We_{\text{кр}} \cdot \sigma_{\text{ж-н}}}{d_{\kappa} \rho_{nl}}}. \quad (8)$$

З урахуванням формули (8) із формули (6) визначимо прискорення руху молочної емульсії, необхідне для руйнування жирової кульки:

$$a_e = \frac{We_{\text{кр}} \sigma_{\text{ж-н}} c}{2 \rho_{\kappa} d_{\kappa}^2} \sqrt[3]{\frac{6}{\pi}}. \quad (9)$$

Розрахуємо мінімальне значення  $a_e$ , за якого відбувається руйнування жирових кульок молока, приймаючи густину жирової кульки такою, що дорівнює густині молочного жиру  $\rho_\kappa = 923 \text{ кг/м}^3$ . Поверхневий натяг жирової кульки, яка знаходиться в плазмі молока, становить  $\sigma_{\text{ж-п}} = 0,024 \text{ Н/м}$  [1]. Критичне для руйнування число Вебера для в'язких середовищ дорівнює  $We_{\text{кр}} = 6$  [6]. Коефіцієнт опору руху жирової кульки, урахувуючи, що режим руху рідини турбулентний і мікроскопічні розміри жирової кульки, приймаємо таким, що дорівнює  $c = 0,1$ .

$$a_e = \frac{6 \cdot 0,024 \cdot 0,1}{2 \cdot 923 \cdot (2,5 \cdot 10^{-6})^2} \sqrt[3]{\frac{6}{3,14}} = 1,5 \cdot 10^6, \text{ м/с}^2.$$

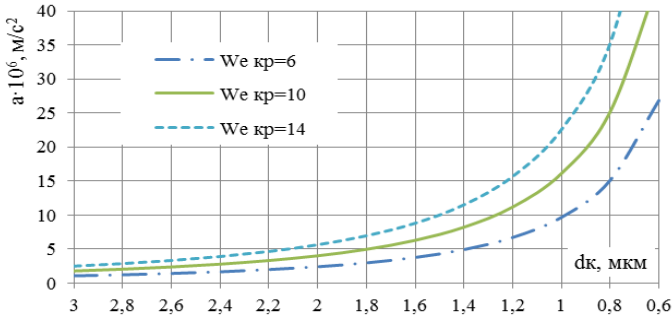
Залежність  $a_e$  від максимального діаметра жирової кульки  $d_\kappa$  (рис. 2) показує, що для зменшення розміру жирових кульок молока від 2,8 мкм (середнього розміру в незбираному молоці) до 1,2–1,4 мкм (яке досягне для будь-якого типу гомогенізатора) необхідно підвищити прискорення емульсії приблизно в 3,5 рази. Для подальшого зменшення від 1,2–1,4 до 0,8 мкм (що досягається в клапанних гомогенізаторах) необхідно збільшити прискорення емульсії ще в 3,5 рази.

Якщо необхідно визначити максимальний діаметр жирової кульки після гомогенізації залежно від прискорення емульсії, формула (9) набуває вигляду

$$d_\kappa = \sqrt{\frac{We_{\text{кр}} \sigma_{\text{ж-п}} c}{2 \rho_\kappa a_e}} \sqrt[3]{\frac{6}{\pi}}. \quad (10)$$

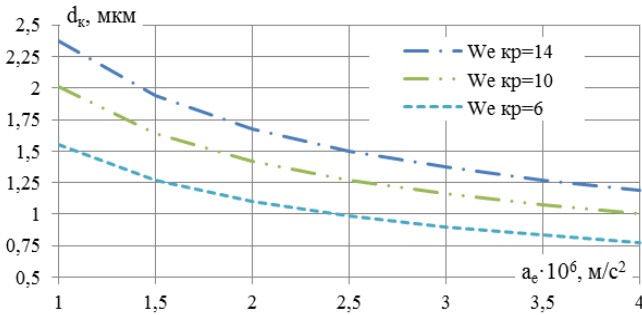
Ураховуючи, що розподілення жирових кульок за розмірами підпорядковується нормальному закону [1], середній діаметр жирової кульки  $d_{\text{кс}}$  можна визначити із залежності

$$d_{\text{кс}} = \sqrt{\frac{We_{\text{кр}} \sigma_{\text{ж-п}} c}{8 \rho_\kappa a_e}} \sqrt[3]{\frac{6}{\pi}}. \quad (11)$$



**Рис. 2.** Графік залежності прискорення руху емульсії  $a_e$  від максимального діаметра жирової кульки  $d_k$ , яка зберігає стійкість у цьому потоці, та критичного значення критерію Вебера  $We_{kp}$

Тобто дисперсність емульсії молока не залежить від густини дисперсійного середовища. Вид функції – статичний, характерний для клапанної гомогенізації (рис. 3).



**Рис. 3.** Графік залежності середнього діаметра жирової кульки  $d_{kc}$  після диспергування в потоці з прискоренням руху емульсії  $a_e$  за критичних значень критерію Вебера  $We_{kp}$

Характер залежності  $d_{kc} = f(a_e)$ , якщо виключити константи, має такий вигляд:

$$d_{kc} = \frac{K_c}{\sqrt{a_e}}, \quad (12)$$



де  $K_r$  – коефіцієнт гомогенізації, що пов’язує прискорення руху емульсії з середнім діаметром жирової частинки молочної емульсії,  $\text{м}^{3/2}/\text{с}$ , і дорівнює

$$K_r = \sqrt{\frac{We_{кр} \sigma_{ж-п} c}{8\rho_k}} \sqrt[3]{\frac{6}{\pi}}. \quad (13)$$

Для молока коефіцієнт гомогенізації буде дорівнювати

$$K_r = \sqrt{\frac{6 \cdot 0,024 \cdot 0,1}{8 \cdot 923}} \sqrt[3]{\frac{6}{3,14}} = 0,0017 \text{ м}^{3/2}/\text{с}.$$

Слід зауважити, що для розрахунку  $K_r$  значення констант  $We_{кр}$ ,  $\sigma_{ж-п}$  і  $c$  є орієнтовними. Коефіцієнт опору руху рідини  $c$  залежить від:

- форми жирової кульки, яка істотно змінюється перед руйнуванням, що змінює коефіцієнт  $c$ ;

- критерію Рейнольдса, що залежить від швидкості руху дисперсної частинки та розміру каналів (отворів), де вона рухається, значення якого може суттєво відрізнятися;

- відстані від стінок каналів (отворів), де режим руху може бути як ламінарним, так і турбулентним, урахувавши, що товщина в’язкого ламінарного пристінного шару може набувати великих значень порівняно з перерізом вузьких каналів (отворів).

Критичне значення критерію Вебера  $We_{кр}$  може істотно відрізнятися від значень, установлених експериментально для в’язких рідин, унаслідок мікроскопічних розмірів жирових кульок, складної структури оболонки жирової кульки, малої різниці густини між жировою кулькою та плазмою молока.

Коефіцієнт поверхневого натягу на межі жирова кулька–плазма молока внаслідок складної структури оболонки жирової кульки може взагалі мати інший фізичний зміст: не як сила, що прикладена до одиниці довжини контуру поверхні між жировою кулькою та плазмою, а як питома енергія, що припадає на одиницю поверхні жирової кульки, подібно до поверхневої теорії подрібнення тіл П.Р. Ріттингера. Як відомо, поверхнева теорія руйнування добре узгоджується з експериментальними даними при великих площах утворених поверхонь – дрібнодисперсному дробленні, що відбувається під час гомогенізації молока. Тому, імовірно, значення  $\sigma_{ж-п}$  у формулах (10), (11) і (13) буде іншим, ніж прийняте значення коефіцієнта

поверхневого натягу на межі молочний жир – плазма, яке використано для розрахунку  $K_r$  і має визначатися експериментально.

Отримана залежність (11) близька до формули руйнування крапель, отриманої Релеєм-Тейлором [5], що підтверджує зв'язок між цими механізмами диспергування [6].

**Висновки.** У результаті проведених досліджень знайдено залежності, що пов'язують прискорення руху молочної емульсії, швидкість ковзання жирової кульки (її швидкість відносно навколишньої плазми), середній діаметр жирової кульки після гідродинамічного диспергування та критерій Вебера. Отримані залежності базуються на визначенні прискорення руху емульсії – параметра, який легко визначити для будь-якого типу гомогенізатора, що здатен стати універсальним – об'єднуючим чинником руйнування жирових частинок емульсії для більшості типів гомогенізаторів (клапанних, струминних, імпульсних, роторних, відцентрових і змішувальних).

Уведено показник «коефіцієнт гомогенізації», що пов'язує прискорення руху емульсії з середнім діаметром жирової частинки молочної емульсії та характеризує фізико-механічні властивості емульсії, значення якого необхідно уточнювати експериментально.

Висунуто гіпотезу, що коефіцієнт поверхневого натягу на межі жирова кулька–плазма молока має фізичний зміст питомої енергії, що припадає на одиницю поверхні жирової кульки, подібно до поверхневої теорії подібнення тіл П.Р. Ріттингера.

#### Список джерел інформації / References

1. Нужин Е. В. Гомогенизация и гомогенизаторы : монография / Е. В. Нужин, А. К. Гладушняк. – Одесса : Печатный дом, 2007. – 264 с.

Nuzhin, E., Gladushnyak, A. (2007), *Homogenization and homogenizers: monograph* [*Gomogenizatsija i gomogenizatory: monografija*], the Printed house, Odesa, 264 p.

2. Фиалкова Е. А. Гомогенизация. Новый взгляд : монография-справочник / Е. А. Фиалкова. – СПб. : ГИОРД, 2006. – 392 с.

Fialkova, E. (2006), *Homogenization. New view: Monograph-reference book* [*Gomogenizatsija. Novyy vzglyad*], GIORD, SPb, 392 p.

3. Орешина М. Н. Импульсное диспергирование многокомпонентных пищевых систем и его аппаратная реализация : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.18.12 / Н. М. Орешина. – М., 2010. – 50 с.

Oreshina, M. (2010), *Impulsive dispersing of the multicomponent food systems and its hardware representation: Author's thesis* [*Impulsnoje dispergirovaniye mnogokomponentnyh pischevyh sistem i jeho apparatnaja realizatsija: avtoref. dis. ... d-ra tehn. nauk*], Moscow, 50 p.

4. Innings, F., Trägårdh, C. (2005), "Visualization of the drop deformation and break-up process in a high pressure homogenizer", *Chemical Engineering & Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Vol. 28, Issue 8, pp. 882-891.

5. Самойчук К. О. Механізми диспергування жирової фази в пульсаційному апараті з віброуючим ротором / К. О. Самойчук, А. О. Івженко // Праці ТДАТУ. – Мелітополь, 2013. – Вип. 13. – Т. 7. – С. 11–20.

Samoichuk, K., Ivzhenko, A. (2013), "*Mechanisms of dispergating of fatty phase in pulsation machine with vibrating rotor*", ["*Mekhanizmy dysperhuvannia zhyrovoy fazy v pulsatsiinomu aparati z vibruiuchym rotorom*"], *Pratsi TDATU, Melitopol, Issue 13, Vol. 7, pp. 11-20.*

6. Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред / Р. И. Нигматулин. – М. : Наука, гл. ред. физ.-мат. лит.-ры, 1987. – Ч. 1. – 464 с.

Nigmatulin, R. (1987), *Dynamics of polyphase mediums [Dinamika mnogofaznykh sred]*, Nauka, Moscow, 464 p.

**Самойчук Кирило Олегович**, канд. техн. наук, доц., кафедра обладнання переробних і харчових виробництв ім. проф. Ф.Ю. Ялпачика, Таврійський державний агротехнологічний університет; докторант, кафедра устаткування харчової і готельної індустрії ім. М.І. Беляєва, Харківський державний університет харчування та торгівлі. Адреса: просп. Б. Хмельницького, 18, м. Мелітополь, Україна, 72312. E-mail: samoichuk.k@ukr.net.

**Самойчук Кирилл Олегович**, канд. техн. наук, доц., кафедра обладнання перерабатывающих и пищевых производств им. проф. Ф.Ю. Ялпачика, Таврический государственный агротехнологический университет; докторант, кафедра оборудования пищевой і гостиничной индустрии им. М.И. Беяева, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адрес: просп. Б. Хмельницкого, 18, г. Мелитополь, Украина, 72312. E-mail: samoichuk.k@ukr.net.

**Samoichuk Kirill**, Candidate of Sciences (comparable to the academic degree of Doctor of Philosophy, PhD), Associate Professor, Department of Processing and Food Production Equipment named after professor F. Yalpachik, Tavria State Agrotechnological University; Doctoral Candidate, Department of Food and Hospitality Industry Equipment named after M. Belyaev, Kharkov State University of Food Technology and Trade Address: B. Khmelnytskoho Av., 18, Melitopol, Ukraine, 72312. E-mail: samoichuk.k@ukr.net.

*Рекомендовано до публікації д-ром техн. наук, проф. О.Г. Терешкіним, д-ром техн. наук, проф. А.І. Панченко, к.т.н., доц. І.О. Чижиковим.*

*Отримано 30.09.2017. ХДУХТ, Харків.*

DOI: 10.5281/zenodo.1108585