

# ІТЕ ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ЕНЕРГОЗБЕРЕЖЕННЯ

Щоквартальний науково-практичний журнал

4'2017

Видання засновано Харківським державним політехнічним університетом у 1998 році  
(з листопада 2000 р. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»)

Держвидання  
Свідоцтво Міністерства інформації України  
КВ № 3427 від 18.08.1998 р.

ЗАТВЕРДЖЕНО  
постановою президії ВАК України  
як наукове фахове видання  
(протокол № 1-05/3 від 14.04.2010 р.)

## РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

Головний редактор  
Л. Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ,  
член-кор. НАН України

Відповідальний секретар  
К. О. ГОРБУНОВ,  
канд. техн. наук, доц.

## ЧЛЕНИ РЕДКОЛЕГІЇ:

В. П. Мешалкін, *д-р техн. наук, проф.*,  
*РХТУ Москва (Росія)*  
Д. Б. Ферст, *ВА, ген. директор*  
*F. Executive Co. (Великобританія)*  
Й. Клемеш, *PhD, DSc (Hon)*  
*ун-та «Паннонія» (м. Веспрем, Угорщина)*  
*та ун-та Манчестера (Великобританія)*  
В. Плешу, *PhD, проф.*, *ун-т POLITEHNICA*  
*Бухарест (Румунія)*  
П. Стехлік, *PhD, проф.*, *VUT Брно (Чехія)*  
О. Б. Аніпко, *д-р техн. наук, проф.*  
Є. І. Сокіл, *член-кор. НАН України*  
П. А. Качанов, *д-р техн. наук, проф.*  
В. А. Малярєнко, *д-р техн. наук, проф.*  
Д. Ф. Сімбірський, *д-р техн. наук, проф.*  
В. П. Шапоров, *д-р техн. наук, проф.*  
Ю. Б. Данилов, *д-р техн. наук, проф.*  
С. В. Яковлев, *д-р фіз.-мат. наук, проф.*  
Ю. М. Мацевітій, *акад. НАН України*  
В. Є. Ведь, *д-р техн. наук, проф.*  
П. О. Капустенко, *акад. Академії будівництва України*  
О. П. Арсеньєва, *д-р техн. наук, доц.*

АДРЕСА РЕДКОЛЕГІЇ:  
61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2  
Тел. 70-76-958

## ЗМІСТ

### ЕНЕРГЕТИКА ТЕПЛОТЕХНОЛОГІЇ ТА ЕНЕРГОЗБЕРЕЖЕННЯ

*Товажнянский Л. Л., Перевертайленко А. Ю.,  
Арсеньєва О. П., Капустенко П. А., Арсеньєв П. Ю.,  
Бочарников И. А.*

К вопросу энергосберегающей реконструкции  
теплообменных систем установок хемосорбционной  
очистки газов ..... 3

*Аніпко О. Б.*

К задаче анализа отложений на поверхностях  
рекуперативных теплообменников и влияние фактора  
уноса на изменение термического сопротивления  
этого слоя ..... 6

*Арсеньєв П. Ю.*

Теплопередача при перекрестном движении  
теплоносителей в каналах пластинчатого теплообменника ..... 11

Бережний А. С., *Кривільова С. П.*

Енергозберігаючий метод синтезу кальційфосфатних  
матеріалів біомедичного призначення, армованих  
монокристаллами ..... 15

### МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ПРОМИСЛОВОГО ОБЛАДНАННЯ

*Толчинский Ю. А., Товажнянский Л. Л.,  
Ведь В. Е., Билецкий Е. В.*

Влияние структурных изменений на течение  
обобщенной степенной жидкости в канале ..... 19

*Гумницький Я. М., Атаманюк В. М., Симак Д. М.*

Кінетика екстрагування міді сульфату  
з пористих частинок ..... 23

<i>Кусаков С. К.</i> Утилизация тепла газов, отходящих после процесса сушки .....	28
<i>Сабадаш В. В., Гумницький Я. М.</i> Адсорбція іонів Cu (II) з рідкої фази в нерухомому шарі сорбента.....	32
<i>Данилюк О. М., Атаманюк В. М., Гумницький Я. М., Бачик М. Д.</i> Дослідження закономірностей процесу періодичного розчинення полідисперсних частинок бензойної кислоти під час пневматичного перемішування.....	36
<i>Бозбей Л. С., Костиков А. О., Ткаченко В. И.</i> Тепломассоперенос в подогреваемой снизу свободной цилиндрической элементарной конвективной ячейке с косинусоидальным профилем дна .....	41
<i>Бобух А. О., Переверзева А. М., Подустов М. О., Дзевочко О. М.</i> Вибір та адаптація математичних моделей комп'ютерно-інтегрованих технологій виробництв .....	45

### ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

<i>Анипко О. Б.</i> Изменение скорости теплоносителя и коэффициента теплопередачи работающего ТА с учетом отложений на его поверхности .....	49
<i>Воловецький В. Б., Фрайт М. В., Щирба О. М., Витязь О. Ю., Коцаба В. І., Величко В. В.</i> Перспективи збільшення обсягу вилучення рідких вуглеводнів з природного газу на УКПГ-2 Юліївського НГКР .....	55
<i>Гомеля М. Д., Вембер В. В., Камаєв В. С., Петриченко А. І., Кійченко О. Ю.</i> Оптимізація умов формування біоплівки при очищенні води від сполук азоту.....	62

<i>Гомеля М. Д., Радовенчик Я. В., Мартинюк Я. П.</i> Переробка розчинів хлористого натрію з отриманням хлоридів алюмінію .....	66
<i>Гомеля М. Д., Іванова В. П., Камаєв В. С., Марущак Ю. А.</i> Концентрування катіонів важких металів на прикладі іонів міді при застосуванні катіоніту КУ-2-8 .....	70
<i>Гомеля М. Д., Терещенко О. М., Мельниченко С. В.</i> Вилучення йонів міді з води із застосуванням фероціаніду калію та водорозчинного поліелектроліту.....	76
<i>Гомеля М. Д., Крисенко Т. В., Трохименко Г. Г.</i> Оцінка ефективності коагулянтів, синтезованих із відходів виробництв алюмінію, при очищенні води.....	80

### СИСТЕМИ УПРАВЛІННЯ ТА ОБРОБКИ ІНФОРМАЦІЇ

<i>Анипко Л. В.</i> Нормативно-правовые и информационно- технические проблемы, вызванные отказом от IT-систем управления хозяйственной деятельностью .....	85
<i>Таврин В. А., Патюков О. В.</i> Практические рекомендации по обеспечению визуальной незаметности беспилотных средств мониторинга поверхности земли.....	89
<i>Данченко Ю. М., Карев А. І., Лебедев В. В., Завинський С. І., Трошин О. Г.</i> Створення екологічно безпечних матеріалів на основі вторинних поліолефінів та органічних дисперсних наповнювачів.....	94
СТОРІНКА РЕДКОЛЕГІЇ.....	98

Затверджено Вченою радою НТУ «ХПІ» (протокол № 9 від 24.11.2017 р.)

**Інтегровані** технології та енергозбереження / Щоквартальний науково-практичний журнал. –  
Харків : НТУ «ХПІ», 2017. – № 4. – 100 с.

Збірник наукових та науково-практичних статей з питань енергозбереження та сучасних технологій  
різноманітних галузей промисловості.

УДК 66.045.1

Товажнянский Л.Л., Перевертайленко А.Ю., Арсеньева О.П., Капустенко П.А., Арсеньев П.Ю.,  
Бочарников И.А.

**К ВОПРОСУ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕЙ РЕКОНСТРУКЦИИ ТЕПЛООБМЕННЫХ СИСТЕМ  
УСТАНОВОК ХЕМОСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ**

**Введение**

Процессы абсорбционной очистки газов играют важную роль в производствах различных отраслей промышленности. Наиболее распространенными являются жидкостные процессы очистки газа от кислых компонентов (сероводорода и диоксида углерода), среди которых важное место занимают хемосорбционные процессы, которые основаны преимущественно на химическом воздействии  $H_2S$  и  $CO_2$  с активной частью абсорбента. Наиболее распространенными абсорбентами являются растворы аминов. Улавливание  $CO_2$  из дымовых газов является важным фактором в сокращении выбросов этого вещества в окружающую среду [1].

Энергопотребление установки, в которой используется конкретный абсорбент, в значительной степени зависит от эффективности теплообменной системы установки. Теплообменная система установки абсорбционной очистки газов состоит из рекуперативной и утилитной частей. Рекуперативная часть включает в себя теплообменники, где, как правило, регенерированный абсорбент нагревает насыщенный кислыми компонентами абсорбент, поступающий в десорбер. Утилитная часть включает паровые кипятильники низа десорбера, а также водяные и/или воздушные холодильники регенерированного раствора перед абсорбером и конденсаторы парогазовой смеси, которая содержит извлеченные из раствора абсорбента кислые компоненты. В некоторых схемах установок очистки предусмотрены также рекуперативные позиции, в которых присутствует технологический газ, идущий на очистку, как в качестве горячего потока (агрегаты аммиака проекта ГИАП), так и в качестве холодного нагреваемого потока (некоторые установки очистки газоперерабатывающих предприятий), а также утилитные позиции охлаждения очищенного газа и доохлаждения неконденсирующихся газов, после конденсатора парогазовой смеси, которые являются исходным продуктом для других технологических систем производственного комплекса.

**Изложение основных подходов**

Рекуперативная позиция «регенерированный раствор/насыщенный раствор» практически определяет расход энергоносителя (горячие утилиты) на установку очистки, а также уровень потребления холодных утилит в холодильниках регенерируемого раствора абсорбента [2]. Последнее определяет температуру абсорбента, подаваемого в абсорбер, то есть влияет на температурный режим процесса абсорбции и, следовательно, на качество очистки газа, которая определяется степенью поглощения кислых компонентов.

Перспективно применение пластинчатых теплообменных аппаратов (ПТА) как компонентов теплообменной системы, которые характеризуются:

- высокой тепловой эффективностью, которая позволяет достигнуть минимальной недорекуперации на горячем (холодном) конце аппарата;
- высокой компактностью и малым пространством для технического обслуживания;
- меньшими капиталовложениями за счет меньшей материалоемкости и меньшей необходимой производственной площади, а также снижением затрат при монтаже.

Благодаря этому ПТА находят все более широкое применение в теплообменных системах установок абсорбционной очистки газов в мировой практике [2].

Основные подходы к энергосберегающей реконструкции теплообменных систем:

- реконструкция отдельных позиций теплообменной системы;
- реконструкция теплообменной системы в целом;
- интеграция теплообменной системы установки очистки газа в другие технологические системы производственного комплекса.

Необходимы исследования реализации каждого подхода, основанные на результатах моделирования и промышленных исследований с использованием ПТА. На основе результатов исследований будут раз-

работаны рекомендации для применения разных типов ПТА для различных схем установок абсорбционной очистки газов.

Необходимы также исследования возможностей существенной минимизации потребления утилит (энергоносителей и охлаждающей воды) в многопоточных системах очистки технологических газов.

### **Использование уловленного CO<sub>2</sub> непосредственно на химических производствах**

В крупнотоннажных агрегатах аммиака и метанола источниками существующих выбросов CO<sub>2</sub> в окружающую среду являются отходящие газы печей риформинга. Улавливанию CO<sub>2</sub> из этих отходящих газов и использованию его в производстве карбамида за последние десять лет уделяется все большее внимание. Так, например, компания Mitsubishi Heavy Industries (MHI) с 1999 по 2009 г. внедрила пять установок по абсорбционному улавливанию CO<sub>2</sub> из отходящих газов печей риформинга агрегатов аммиака и использованию уловленного CO<sub>2</sub> в производстве карбамида на предприятиях Малайзии, Индии и ОАЭ [3].

Уловленный углекислый газ из отходящих газов печей риформинга в агрегатах синтеза метанола может быть использован для повышения производительности упомянутого агрегата по целевому продукту – метанолу. Уловленный CO<sub>2</sub> после очистки сжимается и впрыскивается в линию синтез-газа перед блоком синтеза метанола. Известные технико-экономические исследования, проведенные для крупнотоннажных агрегатов синтеза метанола в Саудовской Аравии, показывают, что вышеуказанным путем можно повысить производительность агрегата по метанолу на 20–30 % [4].

Существенными недостатками действующих установок улавливания углекислого газа из отходящих газов печей является повышенная стоимость оборудования установок, прежде всего, теплообменного оборудования.

Кроме того, в ряде случаев, расход энергоносителей (пара) на регенерацию энергоносителей является достаточно высоким, и увеличивается расход охлаждающей воды.

### **Выводы**

Показана актуальность использования углекислого газа, уловленного в процессах химической абсорбции этого газа как кислого компонента при первичной переработке природного газа а также уловленного из дымовых газов огневых агрегатов.

Сформулирован один из основных путей реконструкции теплообменных систем промышленных установок улавливания углекислого газа хемосорбционным способом.

### **Литература**

1. Капустенко П.А., Кузин А.К., Макаровский Е.Л., Товажнянский Л.Л., Ульев Л.М., Черная Е.Б. Альтернативная энергетика и энергосбережение: современное состояние и перспективы. Изд.дом «Вокруг цвета». 2004
2. O.Yu. Perevertaylenko, A.O. Garev, Th.Damartzis, L.L. Tovazhnyansky, P.O. Kapustenko, O.P. Arsenyeva. Searches of cost effective ways for amine absorption unit design in CO<sub>2</sub> post-combustion capture process. – “Energy”, 2015, 90, p. 105–112.
3. R. Mitchell, Masaki Ijima. Recent Initiatives and the Current Status of MHI’s Post Combustion CO<sub>2</sub> Recovery Projects; Aiming to Realize the Rapid Commercial Application of CCS. – Proceedings of 7<sup>th</sup> Annual Conference on CCS, May 5–8, 2008, Pittsburgh, USA, 16 pp.
4. Abdulatif M. Al-Musabbeh. Enhancing Methanol Production by CO<sub>2</sub> injection. – Saudi Methanol Co. Publication, 15<sup>th</sup> April 2006, 13 pp.

### **Bibliography (transliterated)**

1. Kapustenko P.A., Kuzin A.K., Makarovsky E.L., Tovazhnyansky L.L., Ulyev L.M., Chernaya E.B. Alternativnaya energetyka I energosberezhenie: sovremennoe sostoyanie i perspektivyy. – Izd. dom “Vokrug tsveta”, 2004.

2. O.Yu. Perevertaylenko, A.O. Garev, Th.Damartzis, L.L. Tovazhnyanskyy, P.O. Kapustenko, O.P. Arsenyeva. Searches of cost effective ways for amine absorption unit design in CO<sub>2</sub> post-combustion capture process. – “Energy”, 2015, 90, p. 105–112.

3. R. Mitchell, Masaki Ijima. Recent Initiatives and the Current Status of MHI’s Post Combustion CO<sub>2</sub> Recovery Projects; Aiming to Realize the Rapid Commercial Application of CCS. – Proceedings of 7<sup>th</sup> Annual Conference on CCS, May 5–8, 2008, Pittsburgh, USA, 16 pp.

4. Abdulatif M. Al-Musabbeh. Enhancing Methanol Production by CO<sub>2</sub> injection. – Saudi Methanol Co. Publication, 15<sup>th</sup> April 2006, 13 pp.

УДК 66.045.1

Товажнрянський Л.Л., Перевертайленко О.Ю., Арсеньєва О.П., Капустенко П.О., Арсеньєв П.Ю.

**ДО ПИТАННЯ ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧОЇ РЕКОНСТРУКЦІЇ ТЕПЛОБМІННИХ СИСТЕМ  
УСТАНОВОК ХЕМОСОРБЦІЙНОЇ ОЧИСТКИ ГАЗІВ**

Доведено актуальність використання двоокису вуглецю, що вловлено у процесах хемосорбційної очистки газів на відповідних установках. Сформульований один із базових шляхів реконструкції теплообмінних систем промислових хемосорбційних установок вловлювання кислих компонентів з газів.

UDK 66.045.1

Tovazhnyanskyy L.L., Perevertaylenko O.Yu., Arsenyeva O.P., Kapustenko P.O., Arsenyev P.Yu.

**ABOUT ENERGY SAVING RETROFIT OF HEAT EXCHANGERS NETWORKS IN CHEMICAL  
ABSORPTION UNITS FOR GASES CLEANING**

The topicality of captured carbon dioxide use in chemical absorption units is proved. One of the basic approaches for energy saving retrofit of heat exchangers networks of chemical absorption units is formulated.

**К ЗАДАЧЕ АНАЛИЗА ОТЛОЖЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТЯХ РЕКУПЕРАТИВНЫХ ТЕПЛООБМЕННИКОВ И ВЛИЯНИЕ ФАКТОРА УНОСА НА ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ЭТОГО СЛОЯ**

В настоящее время в промышленности, энергетике и на транспорте [3, 5, 10, 11] применяется большое количество типов рекуперативных ТА с различными теплоносителями.

Проблема отложений на теплопередающих поверхностях рекуперативных теплообменников не нова. Наряду с периодическими очистками различными исследователями предлагалось увеличивать скорость теплоносителя [2, 14], увеличивать расчётную поверхность [1], вводить добавки в теплоноситель [4, 7], резко менять температурный режим [7, 9, 11]. Однако, до настоящего времени универсального предотвращения образования отложений не разработано. По-видимому, он и не может быть разработан в виду ряда объективных причин, к которым следует отнести

- невозможность использования только «чистого» теплоносителя, т.е. не содержащего примесей образующих отложения;
- изменение температуры поверхности ТА, а именно, её нагрев, что увеличивает химическую активность конструкционных материалов;
- микро- и макро- электромагнитные процессы и массоперенос пограничном слое теплоносителя и тонком поверхностном слое теплообменной поверхности.

Таким образом, перечисленные способы «предотвращения» загрязнений, в лучшем случае, являются решениями частных задач для конкретных условий. Так, увеличение скорости теплоносителя ведёт к росту гидравлического сопротивления, а следовательно и мощности на прокачивание теплоносителя.

Увеличение поверхности для компенсации возрастающего термического сопротивления также нельзя признать вполне оправданным, поскольку, во-первых – дополнительная поверхность также загрязняется; во-вторых – увеличивается стоимость ТА, и наконец, в третьих – увеличивается гидравлическое сопротивление.

Применение добавок тоже не является универсальным способом, поскольку не во все теплоносители возможно их введение, далее, при повышенных температурах может начинаться эрозия или коррозия материала поверхности [7], и в этом случае не всегда однозначно можно оценить, что будет иметь более негативные последствия.

Таким образом, следует ещё раз подчеркнуть, что до настоящего времени основным способом борьбы с отложениями на поверхностях ТА является промывка с последующей очисткой поверхности механическим способом [7, 10, 14].

В последнее десятилетие, с развитием технологии, одним из путей решения проблемы отложений для неразборных ТА явилась полная их замена. Так для тепловых пунктов и систем ГВС медные кожухотрубные ТА после выработки ресурса заменяют на новый, а отработавший переплавляют и из этого материала изготавливают новый. Это требует развитой сети сервисной службы и регулярных затрат по закупке нового теплообменника за вычетом стоимости материала, которая непрерывно изменяется.

К теплоносителям применяемым в энергетических, транспортных, технологических ТА предъявляется ряд требований по их теплофизическим, химическим и эксплуатационным свойствам [5]. Так, теплоносители, имеющие большие плотность и теплоёмкость, позволяют отводить теплоту при сравнительно небольших перепадах температуры между входом и выходом в ТА при одинаковых объёмных расходах теплоносителя. В тоже время, повышенная плотность приводит к необходимости затрачивать большую мощность на привод насосов, при прочих равных условиях. Высокая теплопроводность теплоносителя положительно сказывается на теплоотдаче, поскольку снижает термическое сопротивление в пограничном слое.

Важной характеристикой является температура кипения теплоносителя. Следует стремиться к тому, чтобы теплоноситель имел сравнительно высокую температуру кипения при невысоком давлении насыщающих паров. Такое соотношение позволяет создавать ТА в которых теплоноситель остаётся в жидком состоянии без повышения давления. В свою очередь, низкое давление позволяет уменьшать массу конструкции и использовать обычные материалы без риска разрушения теплообменника.

С точки зрения выбора материала ТА другим важнейшим фактором являются химические свойства теплоносителя. Необходимо, чтобы теплоноситель был химически стойким, не способствовал коррозии и эрозии материала, не образовывал взрывчатые смеси, как, например, жидкие щелочные металлы с водой.

Алюминий с водой также даёт экзотермическую реакцию при определённых температурах. Перечисленные факторы существенно влияют также и на свойства и структуру отложений.

Так, повышение температуры приводит к спеканию отложений в пристенном слое. Различные примеси в теплоносителе, вступая в реакцию между собой и с материалом ТА, могут увеличивать количество отложений и интенсивность их образования. Эрозия повышает шероховатость поверхности, создавая благоприятные условия для сцепления отложений с поверхностью.

Таким образом, свойства теплоносителя существенно влияют на интенсивность отложений на теплообменной поверхности.

Отложения образуются при работе теплообменников на различных теплоносителях, с любой стороны, как на гладких, так и на развитых поверхностях. Так на наружных поверхностях теплообменников транспортных машин наблюдается отложение пыли, масел, продуктов сгорания топлива. Теплообменники – испарители холодильных установок со стороны воздуха характеризуются инееобразованием, что также снижает коэффициент теплопередачи.

Однако, не смотря на разнообразие условий работы ТА и теплоносителей, большинство исследователей сходно оценивают структуру слоя отложений. Он подразделяется на три характерных слоя – верхний, средний и нижний. Верхний слой состоит из частиц слабо связанных между собой. В среднем слое идёт процесс кристаллизации. Нижний – в большинстве случаев представляет собой кристаллическое образование. В работе [6] отмечается, что когда в теплоносителе преобладает одна соль, то, как правило, образуются твёрдые отложения, так называемая накипь, отдельные частицы которой прочно связаны между собой и теплообменной поверхностью. Если теплоноситель содержит большое количество солей, то при их отложении между группами кристаллов разных солей могут образовываться пустоты, где оседают суспензированные частицы, уменьшающие прочность отложений.

Обширный материал о свойствах отложений приводится в [7], однако, практическое применение этих данных представляется довольно ограниченным, поскольку они приведены для слоя толщиной  $\delta_3 = 5$  мм, а температура теплоносителя не превышает 200 °С.

Основным недостатком данных [7] является отсутствие информации о времени работы ТА, необходимым для образования слоя загрязнений толщиной  $\delta_3 = 5$  мм, или другого размера.

В работах [3, 4] отмечается, что толщина и свойства слоя загрязнений являются функцией изменяющихся параметров – времени, скорости теплоносителя, температуры, плотности теплового потока и концентрации примесей в теплоносителе.

Таким образом, набор функций перечисленных параметров от времени работы ТА в своей совокупности определяют изменение теплопередачи в процессе эксплуатации теплообменника.

В более поздних публикациях [7] приводится интересная классификация типов загрязнений, а именно – грубые, крупнодисперсные частицы (carse fouling), и поверхностные отложения. Причём, считают, что первые в основном влияют на гидравлическое сопротивление и практически не снижают теплопередачи.

В свою очередь поверхностные загрязнения подразделяют на накипь ( $2 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \text{К}}$ ), биоотложения ( $0,57 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \text{К}}$ ) и осадок ( $1,14 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \text{К}}$ ) (или заиливание), образованию которого способствуют крупнодисперсные частицы.

Однако, и в этой работе в качестве мероприятия по борьбе со снижением теплопередачи в результате отложений рекомендуется увеличение поверхности теплообмена, которое для  $\alpha = 2500 \frac{\text{кВт}}{\text{м}^2 \text{К}}$  при термическом сопротивлении отложений  $\sim 4 \cdot 10^4 \frac{\text{м}^2 \text{К}}{\text{Вт}}$ , может достигать 100 %.

Данные работ [7] позволяют сделать вывод о том, что термическое сопротивление отложений колеблется в пределах  $(1 \dots 8) 10^4 \frac{\text{м}^2 \text{К}}{\text{Вт}}$  для 1200 часов работы, в зависимости от условий эксплуатации, однако ни модели отложений, ни анализ эксплуатационных факторов не приводился.

Одним из путей борьбы с отложениями является подготовка теплоносителя к эксплуатации. Вода, являясь одним из самых распространённых теплоносителей, содержит примеси солей, способствующие отложениям. Однако, несмотря на предварительную подготовку воды в системах отопления и горячего водоснабжения, как отмечается в [8], поверхности ПТА загрязняются. Кроме того, химический состав воды в различных регионах существенно отличается, что влияет на эксплуатационные характеристики теплообменников.

Обзор и анализ работ [3, 6, 7, 8, 9] выявил и общее мнение, а именно – высокую технологичность, надёжность и удобство обслуживания ПТА при очистке теплообменных поверхностей.

Важным фактором, влияющим на изменение теплопередачи в результате отложений, является конструкция аппарата и геометрическая форма поверхности теплообмена [2, 9, 31, 33, 34]. Так, согласно [9] в наибольшей степени подвержены загрязнению (в порядке убывания) рубашки охлаждения, пластинчатые теплообменники и трубчатые поверхности, а в меньшей степени оребрённые каналы и спиральные ТА. Причём в [33] отмечается, что поверхности с низкими рёбрами способны к «самоочищению» ввиду отслоения отложений в результате температурных перепадов в ребре и несущей поверхности. В доступных источниках данных о сравнительном загрязнении пластин с S-образными и треугольными гофрами не обнаружено, равно, как и влияние соотношений размеров пластины и гофра.

Проблема отложений для пластинчатых теплообменников решается проще, чем для большинства других аппаратов [8, 6, 32]. Высокая степень турбулизации потока между пластинами при сравнительно малых числах Рейнольдса, сводит к минимуму образование большинства разновидностей отложений. Конструкция аппарата позволяет производить очистку поверхности непосредственно на месте. Если необходима очистка вручную, то этот тип теплообменника может быть легко разобран, очищен и собран. Данные, опубликованные Ассоциацией фирм-изготовителей трубчатых теплообменников [12], позволяют сделать вывод о том, что термическое сопротивление отложений вдвое меньше, чем в трубчатых аппаратах.

Использовать данные по отложениям в трубчатых аппаратах не представляется целесообразным, поскольку коэффициенты теплоотдачи в пластинчатых аппаратах намного выше. Однако, при отсутствии данных, при разработке пластинчатых теплообменников рекомендуется [1, 13, 22] использовать значения термических сопротивлений, не превышающие 1/5 значений для трубчатых аппаратов.

По аналогии с процессами кристаллизации толщина слоя и масса загрязнений могут быть определены следующим образом:

$$\rho_3 F \frac{d\delta_3}{d\tau} = \frac{dm}{d\tau} \quad (1)$$

Изменение массы компонента загрязнений

$$\frac{dm}{d\tau} = \beta F (\Delta c)^4 \quad (2)$$

При допущении линейного изменения концентрации загрязнений для интервала температур жидкости ( $t_{ж}$ ) и загрязнений ( $t_3$ ) изменение концентрации

$$\Delta c = \varrho (t_3 \cdot t_{ж}) \quad (3)$$

С учётом (2) и (3) перепишем (1) относительно скорости образования загрязнений ( $\frac{d\delta_3}{d\tau}$ )

$$\frac{d\delta_3}{d\tau} = \frac{\rho}{\rho_3} \varrho^4 (t_3 \cdot t_{ж})^4 \quad (4)$$

Как видно из (4) скорость роста толщины загрязнений пропорциональна температурному напору ( $t_3 - t_{ж}$ ) и коэффициенту массоотдачи. Это выражение также показывает, что чем меньше плотность отложений, тем меньше скорость роста их толщины.

В выражении (4), строго говоря,  $\beta$  также является функцией скорости среды и температуры, что затрудняет практическое его использование.

Скорость образования слоя загрязнений по данным [14,12] может быть представлена как разность факторов отложения ( $\overline{\Phi}_m$ ) и уноса ( $\overline{\Phi}_z$ ):

$$\frac{d\delta_3}{d\tau} = \overline{\Phi}_m \cdot \overline{\Phi}_z \quad (5)$$



По той же причине (5) также носит скорее теоретический характер, поскольку данных о  $\overline{\Phi}_m$  и  $\overline{\Phi}_я$  нет.

Экспериментальные данные [16] показывают, что слой отложений, который образовался при низких скоростях потока, может быть размыт и удалён кратковременным повышением скорости. Таким образом, существуют воздействия, подавляющие рост слоя загрязнений.

Ввиду сложностей, возникающих при теоретических исследованиях, экспериментальные данные аппроксимируют простым асимптотическим соотношением

$$\frac{R_3}{R_3^*} = 1 \cdot e^{Bz} \quad (6)$$

Такая аппроксимация представляется вполне приемлемой для практических расчётов, однако и (6) не лишено недостатков. Во-первых, низкая точность в начальной стадии процесса образования загрязнений. Во-вторых, трудности и условность определения максимально допустимого термического сопротивления загрязнений.

В подавляющем большинстве работ толщина слоя загрязнений анализируется на основе уравнения теплопередачи

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_0} + R_3, \quad (7)$$

где  $k$  и  $k_0$  – коэффициент теплопередачи для загрязнённой и чистой поверхности теплообмена.

В целом, анализ работ за последние пятьдесят лет [1, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 14] показывает, что теплоноситель с относительно разными плотностью и теплопроводностью компонентов имеют большую скорость образования отложений; относительно высокий температурный напор приводит к сравнительно быстрому снижению коэффициенту теплопередачи; увеличение скорости потока приводит к росту теплоотдачи и некоторому снижению скорости образования отложений, при этом наблюдается существенный рост гидравлического сопротивления.

Расчёт и выбор теплообменного аппарата осуществляется для чистой поверхности, величина которой увеличивается по сравнению с расчётными значениями на 10–15, а иногда и до 50 % с целью компенсации снижения коэффициента теплопередачи в результате отложений.

Уменьшение тепловой нагрузки теплообменника после некоторого периода работы обусловлено тем, что часть температурного напора затрачивается на преодоление термического сопротивления загрязнений поверхности.

Перепад температур в слое отложений пропорционален термическому сопротивлению слоя, что не несёт никакой информации о времени работы ТА, поскольку перепад температур в равной степени зависит и от теплового потока ( $\Delta t_3 = qR_3$ ). Тепловые потоки в процессе эксплуатации могут принимать различные значения. Поэтому, имея одно расчётное значение теплового потока, использование сопротивления слоя загрязнений практически имеет небольшой смысл.

Повышение скорости потока, как способ борьбы с отложениями приводит к росту потерь давления, а повышение температуры не всегда достигает эффекта очистки. При этом, твёрдые загрязнения не чувствительны к тепловым расширениям. При этом, живое сечение уменьшается, скорость возрастает и, наряду с ростом гидравлического сопротивления до некоторого значения возрастает теплоотдача. Здесь возникают задачи определения времени работы ТА когда рост теплоотдачи компенсирует влияние отложений, и, определения допустимого значения гидравлического сопротивления. Так при уменьшении живого сечения в 1,7 раз потери давления увеличиваются в 2,5–3 раза.

Пластинчатые теплообменные аппараты конструктивно наиболее приспособлены для очистки поверхности и за счёт турбулизации потока при относительно малых числах Re имеют преимущества по устойчивости отложений по сравнению с широко распространёнными трубчатыми ТА. Однако, до настоящего времени отсутствуют зависимости толщины слоя отложений даже для воды, от скорости потока и времени эксплуатации ТА.

Для отдельных теплоносителей способность образовывать отложения настолько существенна, что может «свести на нет» достоинства самых эффективных поверхностей.

В связи с этим важнейшей задачей при эксплуатации ТА является поддержание околорасчётного значения теплопередачи работающего пластинчатого теплообменника на основе разработки мероприятий по снижению влияния термического сопротивления слоя отложений.

Литература

1. РТМ 26-01-36-70.
2. Анипко О.Б. Рациональные теплообменные поверхности. Харьков: ХВУ., 1998. 197 с.
3. Анипко О.Б. Проблема загрязнения теплообменных устройств и прогнозная оценка их термического сопротивления теплопередаче. Препринт () П Маш АН УССР. Харьков, 1987 г.
4. Ladislav Novak/ Fouling of compact heat exchangers. Alfa – laval/ www.alfalaval.com.2004.
5. АВОК №11, 1996г. Пластинчатые теплообменники Альфа – Лаваль – гарантия успеха ваших проектов.
6. H. Müller – Steinhagen, M.R. Malayeri, A.P. Watkinson Fouling of Heat Exchangers – New Approaches to solve an Old-problem // Heat transfer engineering Vol. 26. №1, 2005. p. 1–4.
7. Reitzer B. Rate of Scale Formation in Tubular Heat Exchangers. Ind Eng Chem. Proc. Das. And Der. 1964. Vol. 3. №4.
8. Кузнецов В.А. Загрязнение конвективных поверхностей парогенераторов инерционными фракциями уноса // Изв. Вузов. Энергетика. 1970. №9. с. 56–62.
9. Уоткинсон, Мартинец отложения карбоната на стенах труб теплообменника // Теплопередача, 1975. №4 с. 5–11.
10. Коваленко Л.М., Глушков А.Ф. Теплообменники с интенсификацией теплоотдачи. М.: Энергоатомиздат, 1986.
11. Анипко О.Б., ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., Капустенко П.А. Исследование теплогидравлических характеристик пластинчатых теплообменных аппаратов. Харьков. ХГПУ, 1998. с. 36.
12. ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., Анипко О.Б. и др. Основы энерготехнологии промышленности. Харьков. НТУ «ХПИ», 2002, 426 с.
13. O.B. Anipko, P.A. Kapustenko, A.L. Gogenko, O.P. Arsenyeva, A.YuPerevertaylenko Fouling of Compablock type plate heat exchangers in technological processes of distilleries and nitric acid production/ 17 lut. Congress of Chemical and Process Engineering. Praga. 2006. Summaries 4, System Engineering, p. 1062.
14. Shaltens R.K., Manson L.S. 800 Hours of Operational Experience from a 2 kW Solar Dynamic System // reports of the Space Technology and Applications International Forum 1999. – The American Institute of Physics. 1999. CP 458, p.p. 1426–1431.
15. Warlin L. Heat Exchanger Service Guide. Alfa Laval Thermal, Sweden 2004.
16. Kern D., Seaton R. “A Theoretical Analysis of Thermal Surface” Brit. Chem. Eng. 1959. Vol. 4. №5.
17. Zaid S., Waitkinson A. Fouling Characteristics of a Light Australian Crude Oil. // Heat Transfer Engineering. Vol. 26. №1. 2005. p. 15–22.
18. Wilson D.I. Challenges in Cleaning: Recent Developments and Future Prospects // Heat Transfer Engineering. Vol. 26. №1. 2005. p. 51–59.

УДК 66.045

Аніпко О.Б.

**ДО ЗАДАЧІ АНАЛІЗУ ЗАБРУДНЕНЬ ПОВЕРХНІ ТЕПЛОБМІННОГО АПАРАТУ, БЕРУЧІ ДО  
УВАГИ УНОС ТА ЙОГО ВПЛИВ НА ЗМІНУ ТЕРМІЧНОГО ОПОРУ**

Oleg B. Anipko

**TO ANALYSIS OF FOULING ON SURFACES OF HEAT EXCHANGERS AND THE EFFECT  
OF FLY ASH ON THE CHANGE IN THERMAL RESISTANCE THIS LAYER**

Арсеньев П.Ю.

**ТЕПЛОПЕРЕДАЧА ПРИ ПЕРЕКРЕСТНОМ ДВИЖЕНИИ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ В КАНАЛАХ ПЛАСТИНЧАТОГО ТЕПЛООБМЕННИКА**

Пластинчатые теплообменные аппараты (ПТА) представляют собой современное оборудование для теплопередачи и относятся к аппаратам компактного типа. Рабочие параметры сварных ПТА (СПТА) значительно шире по температуре и давлению в сравнении с разборными аппаратами. В рамках данного исследования была разработана модель СПТА, что позволило провести экспериментальные исследования теплопередачи и падения давления в этой модели. Потoki движутся поперечно в перпендикулярном направлении друг к другу, что соответствует одному проходу многоходового СПТА с общим противотоком. Показано, что для расчета эффективности теплопередачи может использоваться модель поперечного движения теплоносителей с одной жидкостью смешиваемой, и другой несмешиваемой. Приведены зависимости для расчета коэффициентов теплоотдачи и средней разности температур, которые могут быть использованы для усовершенствования методов расчета СПТА.

**Введение.** Эффективная рекуперация тепла имеет первостепенное значение для решения проблемы эффективного использования энергии и последующего сокращения потребления топлива и выбросов парниковых газов[1]. Пластинчатый теплообменный аппарат(ПТА) является одним из современных эффективных типов компактного оборудования с интенсификацией теплообмена. Принципы конструкции и дизайна для различных типов ПТА достаточно хорошо описаны в литературе [2]. Чтобы расширить диапазон применения ПТА были разработаны паяные (ППТА) и сварные (СПТА) типы пластинчатых теплообменных аппаратов. При изготовлении сварных ПТА, прокладки между пластинами устраняются, что позволяет значительно расширить диапазон их применения по температуре и давлению.

В рамках данной работы приводятся результаты экспериментальных исследований теплообмена и гидравлического сопротивления в каналах, образованных круглыми гофрированными пластинами специальной формы. СПТА состоит из пакета круглых пластин со специальной формой гофрировки. Изображение одной из пластин представлено на рис. 1. Пластины свариваются вместе, образуя ряд каналов для холодных и горячих потоков, участвующих в процессе теплопередачи. Сварные коллекторы специальной конструкции организуют многоходовое движение обоих потоков с общим противотоком. Движение двух потоков в одном ходе блока организовано в поперечном направлении. В процессе теплопередачи перекрестное движение потоков приводит к уменьшению средней разницы температур по сравнению с противотоком в одном ходе. Общий противоток в СПТА уменьшает эту потерю, но необходимо учитывать такую особенность перекрестного потока для отдельных ходов при проектировании СПТА. Так как уровень перемешивания жидкости по каналу ПТА неизвестен, то информация, доступная в литературных источниках, не может быть применена непосредственно.

**Экспериментальная модель и испытательная установка.** Теплообмен и падение давления в СПТА исследовались экспериментально, используя модель, состоящую из 15 пластин, представляющих блок пластин в одном ходе СПТА. Методика эксперимента и описание экспериментальной установки приведены в работе [4].

**Результаты экспериментальных исследований.** Результаты проведения экспериментов позволили рассчитать тепловую нагрузку тестовой модели. Тепловая нагрузка  $Q$  для дальнейших расчетов принималась как среднее значение между значениями, рассчитанными для горячего теплоносителя  $Q_1$  и холодного  $Q_2$ , Вт:

$$Q_1 = G \cdot c_{p1} \cdot (t_{11} - t_{12}); \quad Q_2 = G \cdot c_{p2} \cdot (t_{22} - t_{21}); \quad Q = (Q_1 + Q_2) / 2, \quad (1)$$

где  $G$  - массовый расход воды, кг/с;  $c_{p1}$  и  $c_{p2}$ -удельные теплоемкости горячей и холодной воды, Дж/(кг К).

Массовые расходы для обоих теплоносителей в модели равны, а теплоемкость отличается не более чем на 0,3 %, поэтому средняя разность температур рассчитывается как:

$$\Delta t_m = [(t_{11} - t_{22}) + (t_{12} - t_{21})] / 2. \quad (2)$$

Экспериментальное значение общего коэффициента теплопередачи, Вт/(м<sup>2</sup>К):

$$K_{ex} = \frac{Q}{\Delta t_m \cdot F_a}. \quad (3)$$

Результаты экспериментов сравнивались с прогнозами по зависимостям, предложенным в работе [4]. При расчете коэффициентов теплоотдачи для горячих (1) и холодных (2) сторон использовалось следующее соотношение:

$$Nu_i = 0.065 \cdot Re_i^{6/7} \cdot \left( \psi_i \cdot \zeta_i / F_x \right)^{3/7} \cdot Pr_i^c \cdot \left( \mu_i / \mu_{wi} \right)^{0.14}, \quad (4)$$

где  $\mu_i$  и  $\mu_{wi}$  - динамические коэффициенты вязкости, взятые при температуре потока и стенки соответственно, Па с;  $Nu = \frac{\alpha_i \cdot d_e}{\lambda_i}$  - число Нуссельта;  $\lambda_i$  - теплопроводность жидкости, Вт/(м·К);  $\alpha_i$  - коэффициент теплоотдачи, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $Pr_i$  - число Прандтля;  $\zeta_i$  - коэффициент гидравлического сопротивления, учитывающий общие потери давления в канале, и рассчитанный согласно соотношения (2);  $\psi_i$  - доля потерь давления из-за трения на стенке при полной потере давления;  $F_x$  - коэффициент увеличения площади поверхности за счет гофрирования.

Коэффициент теплопередачи определяется согласно выражению:

$$K_{cl} = \left( \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta_w}{\lambda_w} \right)^{-1}. \quad (5)$$

Сравнение представленных экспериментальных и расчетных значений показало, что расчетные значения несколько выше экспериментальных, но расхождения составляют не более +8 %. Помимо некоторой экспериментальной ошибки это можно объяснить уменьшением эффективности теплообмена за счет перекрестного потока. На рис. 1 представлена зависимость эффективности теплопередачи модели СПТА  $\varepsilon = (t_{11} - t_{12}) / (t_{11} - t_{21})$  от числа единиц теплообмена (NTU), выраженная через расчетный общий коэффициент теплопередачи  $K_{cl}$  следующим соотношением:

$$NTU = \frac{F_a \cdot K_{cl}}{G \cdot c_{p1}}. \quad (6)$$

Экспериментальные значения  $\varepsilon$ -NTU расположены ниже значений  $\varepsilon$ -NTU, вычисленных согласно выражению для потока с противотоком, но могут быть приблизительно аппроксимированы отношением  $\varepsilon$ -NTU для поперечного потока с одной смешиваемой жидкостью, и другой несмешиваемой [5]:

$$\varepsilon = 1 - \exp \left[ \frac{-1 + \exp(-R \cdot NTU)}{R} \right], \quad (7)$$

где  $R$  - отношение массовых расходных теплоемкостей теплоносителей,  $R = G_1 c_{p1} / (G_2 c_{p2})$ . В нашем случае  $R = 1$ , но этот параметр можно аппроксимировать и для других случаев с  $R < 1$ . При использовании

соотношения(9), метод  $\varepsilon$ - $NTU$ , предложенный в работе [6], можно применять для расчета многоходовых СПТА.

**Выводы.** Экспериментальное исследование теплообмена в модели СПТА подтвердило справедливость выражений, предложенных для каналов ПТА различной геометрии, для случая поперечного движения теплоносителей в аппарате. Также оценивается зависимость эффективности теплопередачи ПТА ( $\varepsilon$ ) от числа единиц теплообмена ( $NTU$ ) в одном ходе СПТА с поперечным движением теплоносителей. Предложенные выражения могут использоваться при расчете СПТА с поперечным движением теплоносителей внутри отдельных ходов.

Достоверность предложенных соотношений и разработанный метод расчета СПТА были подтверждены путем сравнения с экспериментальными данными, полученными при испытаниях пилотного СПТА, установленного в колонне синтеза аммиака. При этом СПТА был установлен вместо кожухотрубчатого теплообменного аппарата в кожух действующей колонны синтеза аммиака. Использование СПТА вместо кожухотрубчатого аппарата позволяет сократить объем, занимаемый теплообменником в колонне синтеза аммиака высокого давления, и использовать освободившееся пространство для увеличения объема катализатора. Это приводит к увеличению производства аммиака на 15 %.

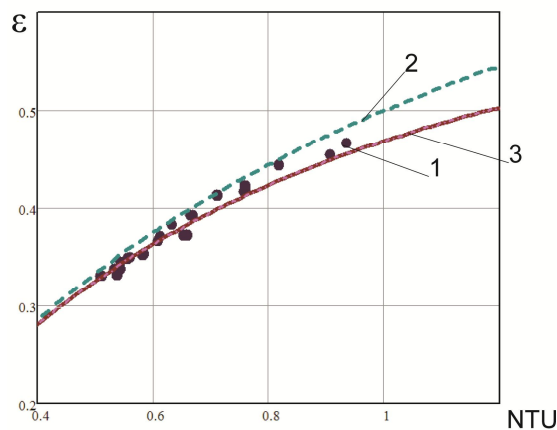


Рисунок 1 – Отношение  $\varepsilon$ - $NTU$  для СПТА:

1 – эксперимент; 2 – противоток; 3 – перекрестный ток смешанный – несмешанный теплоносители

#### Литература

1. Капустенко П.А., Кузин А.К., Макаровский Е.Л., Товажнянский Л.Л., Ульев Л.М., Черная Е.Б. (2004). Альтернативная энергетика и энергосбережение: современное состояние и перспективы. ООО Издательский дом «Вокруг цвета».
2. Compact Heat Exchangers for Energy Transfer Intensification: Low Grade Heat and Fouling Mitigation. / Klemes J.J., Arsenyeva O., Kapustenko P., Tovazhnyansky L.: CRC Press, 2015. – 354 с.
3. Tovazhnyansky L.L., Kapustenko P.O., Perevertaylenko O.Y., Khavin G.L., Arsenyeva O.P., Arsenyev P.Y., 2016, Heat transfer and pressure drop in cross-flow welded plate heat exchanger for ammonia synthesis column, Chemical Engineering Transactions, 52, 553-558 DOI:10.3303/CET1652093.
4. Arsenyeva O.P., Tovazhnyansky L.L., Kapustenko P.O., Demirskiy O.V. Heat transfer and friction factor in criss-cross flow channels of plate-and-frame heat exchangers //Theor. Found. Chem. Eng.- 2012. – Т. 46 № 6. – С. 634–641
5. Fundamentals of heat exchanger design / Shah R.K., Sekulic D.P.: John Wiley & Sons. New Jersey, USA, 2003. – 976.
6. Arsenyeva O.P., Tovazhnyansky L.L., Kapustenko P.O., Khavin G.L., Yuzbashyan A.P., Arsenyev P.Y., 2016, Two Types of Welded Plate Heat Exchangers for Efficient Heat Recovery in Industry // Applied Thermal Engineering. 105, 763–773.

7. Arsenyeva O., Kapustenko P., Tovazhnyansky L., Khavin G. The influence of plate corrugations geometry on plate heat exchanger performance in specified process conditions //Energy. –2013. – Т. 57. – С. 201–207.

УДК 66.045.01

Арсеньєв П.Ю.

**ТЕПЛОПЕРЕДАЧА ПРИ ПЕРЕХРЕСНОМУ РУСІ ТЕПЛОНОСІЇВ У КАНАЛАХ  
ПЛАСТИНЧАСТОГО ТЕПЛООБМІННИКА**

Пластинчасті теплообмінні апарати (ПТА) представляють собою сучасне обладнання для теплопередачі і відносяться до апаратів компактного типу. При використанні ПТА можна значно підвищити рівень рекуперації тепла і ефективність використання енергії на промислових підприємствах України. Робочі параметри зварних ПТА (ЗПТА) значно ширше по температурі і тиску в порівнянні з розбірними апаратами. В рамках даного дослідження була розроблена модель ЗПТА з перехресним рухом теплоносіїв, що дозволило провести експериментальні дослідження теплопередачі в цій моделі. Показано, що для розрахунку ефективності теплопередачі може використовуватися модель поперечного руху теплоносіїв з однієї рідиною змішуємо, і іншою не змішуємою. Наведено залежності для розрахунку коефіцієнтів тепловіддачі, які можуть бути використані для удосконалення методів розрахунку ЗПТА. Достовірність поданих залежностей і розробленого методу розрахунку ЗПТА підтверджена даними експериментів, проведених на ЗПТА, встановленим в колоні синтезу аміаку з робочою температурою 520 °С і тиском 32 МПа.

Arsenyev P.

**HEAT TRANSFER AND PRESSURE DROP IN WELDED PLATE HEAT EXCHANGER FOR  
AMMONIA SYNTHESIS COLUMN**

Plate Heat Exchanger is one of the modern types of compact heat transfer equipment, which can significantly enhance the heat recuperation and improve efficiency of energy usage of Ukrainian industry. The construction of welded PHE (WPHE) can significantly widen the range of its application on temperature and pressure. The results of experimental study of heat transfer in a model of WPHE with cross flow are presented. It is shown that for calculation of overall heat transfer effectiveness can be used the cross flow model with one fluid mixed, another unmixed. The equations for calculation of heat transfer coefficients are presented, which can be used in earlier developed method of WPHE design. The validity of the proposed equations and developed method of WPHE design is confirmed by the data of tests with WPHE installed in ammonia synthesis column at temperature up to 520 °C and pressure equal to 32 MPa.

Бережний А.С., Кривільова С.П.

**ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧИЙ МЕТОД СИНТЕЗУ КАЛЬЦІЙФОСФАТНИХ МАТЕРІАЛІВ  
БІОМЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ, АРМОВАНИХ МОНОКРИСТАЛАМИ****Вступ**

Керамічна галузь традиційно споживає значну кількість енергоносіїв, а виробництво високотехнологічних видів кераміки (у тому числі спеціального біомедичного призначення) потребує виключно електроенергії (на відміну від вогнетривів і технічної кераміки). Для економіки України, якій доводиться витрачати певну частку свого бюджету на імпорт електроенергії, зменшення її споживання є важливим завданням. Енергосбереження може бути досягнуте шляхом розробки енергозберіжливих методів отримання біокераміки з одночасним удосконаленням використовуваних технологічних схем і обладнання.

Широкий попит на штучні замінники біологічних тканин і матеріалів для імплантування, які розраховані на перебування в організмі людини на протязі певного часу, пояснюється необхідністю заміни дефектних тканин і ділянок кістково-суглобової системи все більшого числа пацієнтів. Кількість таких пацієнтів безперервно і неухильно зростає, і це пов'язано не тільки з ростом числа аварій і катастроф (коли потрібно замінити втрачені тканини або частини тіла: кістки черепа і скелета, вуха і т.і.), але і зі збільшенням тривалості життя і загальним старінням населення.

Стрімке старіння населення у більшості розвинених країн, яке сьогодні особливо помітне в країнах так званого «золотого мільярду», в найближчі роки призведе до буквально обвального збільшення кількості людей похилого і старечого віку. А оскільки дефекти кістково-суглобової системи починають проявлятися зазвичай після 60-ти років, в найближчі десятиліття людство чекає буквально епідеміологічне збільшення кількості пацієнтів похилого та старечого віку, які в тій чи іншій мірі потребують воспопнення дефектів різних відділів кістково-суглобової системи або ж повної заміни її пошкоджених ділянок. Дуже скоро постане питання необхідності підвищення якості життя величезної кількості людей.

Тому попит на цю продукцію, як очікується, різко зросте у всьому світі.

Сучасне біоматеріалознавство в останні пів століття зробило приголомшливі успіхи у створенні матеріалів, здатних без суттєвих негативних наслідків знаходитися в організмі на протязі певного часу і в тому або іншому ступені заповнювати різні дефекти кістково-суглобової системи [1, 2]. Але незважаючи на величезні успіхи сучасної біоінженерії в створенні штучних замінників кісткових тканин і суглобового хряща [3], матеріали, здатні повною мірою відтворювати специфіку тканин тієї чи іншої ділянки скелету і відновлювати втрачені організмом людини функції, все ще не створені. Наявні матеріали не повною мірою відповідають вимогам, що пред'являються до них. Про це свідчать інтенсивні і широкомасштабні дослідження в області інженерії кісткових тканин, що тривають [4].

До того ж переважна більшість створених матеріалів, навіть ті, що були випробувані не лише *in vitro* (у пробірці: в модельних середовищах), але й *in vivo* (тобто, у середині живого організму) все ще вважаються експериментальними (чи мають гриф «для досліджень»), а тому при їх застосуванні навіть в країнах, де розвинена страхова медицина, на них не розповсюджується у повному обсязі страхування можливих наслідків і ускладнень при їх застосуванні. До того ж вони є дуже дорогими. Але понизити їх собівартість до прийнятної для масового попиту рівня вдасться тільки на етапі, коли їх виробництво буде поставлено на потік і начне здійснюватись з використанням енергосбережливих методів синтезу потужними фармацевтичними концернами, а не мікропартіями в окремих дослідницьких лабораторіях за енергозатратними технологіями і з використанням дорогого устаткування, як зараз.

**Постановка проблеми**

Істотно обмежують використання кераміки на основі  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  її невисокі міцнісні характеристики. Але надійність матеріалів, імплантованих в напружені ділянки скелету, визначається їх тріщинотійкістю (яка в свою чергу визначає характер руйнування цих матеріалів під навантаженням) і міцносними характеристиками. Це робить неможливим використання неармованих матеріалів у тих частинах скелету, які несуть хоч яке-небудь механічне навантаження, бо всі вони через де який час руйнуються [5]. Тому перспективним є армування синтетичного  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  дисперсними частками неорганічних сполук або волокнами. У якості армуючої фази для підвищення міцності використовують металеві волокна [6] або такі неорганічні сполуки, як алюмомагнезійна шпінель, оксид алюмінію [7], діоксид цирконію [8], фторapatит, дисперговані на неперервні органічні і неорганічні волокна: вони є біологічно інертними, і можуть надати біокерамічним матеріалам міцність. Так, при армуванні кальційфосфатної кераміки дискретними металевими волокнами з нержавіючої сталі або сплаву хастеллой [6], які вводяться в

керамічну матрицю, що виготовляється гарячим пресуванням, у кількості до 20 об.%, вдається підвищити її тріщиностійкість і міцність більш ніж в 5 і 2 рази відповідно. Але ці кераміко-металеві композити з часом піддаються корозії і визивають негативні реакції з боку прилеглих живих тканин. Можливості армування кераміки волокнами  $Al_2O_3$  або SiC лімітовані розузгодженням коефіцієнтів термічного розширення матриці і волокна, що призводить до утворення термічних напружень в матриці, які знижують її міцність. У зв'язку з цим представляється перспективним армування матеріалів на основі  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  монокристаллами періклазу [9]. Традиційно в технології кераміки синтез монокристалів здійснюється попередньо, а для формування структури використовується гаряче пресування.

### Мета роботи

Метою роботи є розробка енергосбережного методу синтезу керамічного матеріалу на основі  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , армованого монокристаллами періклазу, що виключає стадію попереднього синтезу монокристалів періклазу і дозволяє сформувати їх всередині кальційфосфатної матриці без гарячого пресування; оцінити доцільність та ефективність використання для стеарату магнію.

### Експериментальна частина

Синтез керамічного матеріалу біомедичного призначення на основі  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , армованого монокристаллами періклазу за енергосбіраючою технологією, здійснювали наступним чином. У якості вихідних матеріалів використовували  $Ca(OH)_2$  марки «ч.д.а» і пентоксид фосфору у вигляді ортофосфорної кислоти марки «ч.д.а.» і стеарат магнію  $Mg(C_{17}H_{35}COO)_2$  (ТУ 6-09-16-1533-90). Гідроксилапатит попередньо отримували з розчинів  $Ca(OH)_2$  і  $H_3PO_4$  в дистильованій воді шляхом їх перемішування впродовж 8 годин і витримки впродовж 170 годин при кімнатній температурі для старіння, забезпечуючи досягнення співвідношення  $n(Ca^{2+})/n(PO_4^{3-}) = 1,67$ . Результати хімічного аналізу продуктів синтезу  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  показали, що співвідношення Ca/P в пробах близькі до стехіометричного (1,67). За даними аналізів продукт синтезу є нанокристалічним гідроксилапатитом і характеризується розміром кристалів від 25 до 60 нм. У подальшому шихту, що складається з  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  і стеарату магнію  $Mg(C_{17}H_{35}COO)_2$ , холодним ізостатичним пресуванням при тиску 200 МПа формують без органічного зв'язуючого і термооброблюють при 1200 °С. У процесі випалу відбувається розкладання  $Mg(C_{17}H_{35}COO)_2$  з утворенням високоактивного катіону магнію; це обумовлює кристалізацію монокристалів періклазу в кальційфосфатній матриці.

Рентгенофазовий аналіз проводили на установці «Drope-3». Розшифровка здійснювалась по довідкових таблицях ASTM на зразках препаратів у вигляді пігулок діаметром 10 мм і завтовшки 2 мм. Рентгенографування проб зразків показало, що основною кристалічною фазою є  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ; підвищення вмісту  $Mg(C_{17}H_{35}COO)_2$  призводить до появи ліній періклазу. Мінералогічний склад визначали за допомогою петрографічних досліджень на поляризаційному мікроскопі МІН-8 і за допомогою електронно-мікроскопічних досліджень методами суспензій, реплік, електроннографії та мікродіфракції.

На рисунку 1 наведена електронно-мікроскопічна фотографія мікроструктури матеріалу на основі  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , армованого монокристаллами періклазу.

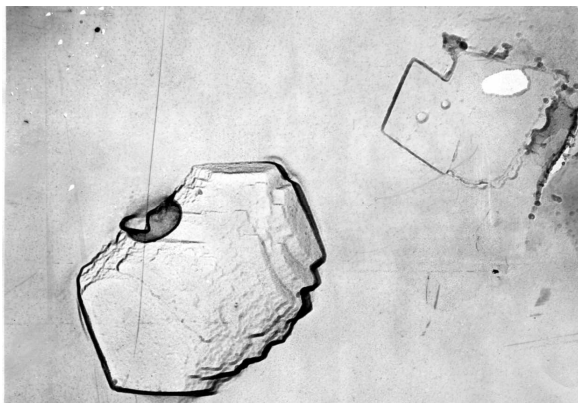


Рисунок 1 – Мікроструктура кальційфосфатного матеріалу на основі  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , армованого монокристаллами періклазу, після термообробки при 1200 °С, х 32000



Рисунок 2 – Мікроструктура кальційфосфатного матеріалу на основі  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , армованого монокристаллами періклазу, після 28-добових випробувань, х 12000



Аналіз параметрів мікроструктури матеріалів показує, що розроблений метод синтезу дозволяє сформувати рівномірно зернисту структуру зі зниженою схильністю до межкристалічної корозії в фізіологічному середовищі в цілому і в міжфазному шарі, формування якого здійснюється за рахунок дифузних процесів в більш-менш однорідні структури кальційфосфатів і використання всієї мережі тріщин спайності періклазу.

Розроблені матеріали були імплані безпородним білим щурам на срок від 7 до 28 діб всередину очередини. Характер поверхні зразків після 28 діб випробувань де що змінюється: на поверхні з'являються окремі дрібні ямки розчинення, деякі мікротріщини розширюються (рис. 2). Було проведено повний комплекс медико-біологічних досліджень; встановлено, що матеріал не викликає будь-яких негативних реакцій в прилеглих тканинах, специфічних віддалених наслідків впливу не має і може бути використаний для реконструкції дефектів скелету.

#### **Висновок**

В результаті проведених досліджень розроблено енергозберігаючий метод синтезу кальційфосфатних матеріалів біомедичного призначення, армованих монокристаллами, синтез яких здійснюється в кальційфосфатній матриці в процесі термообробки шихти, що складається з попередньо синтезованого кристалічного гідроксилапатиту  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  і стеарату магнію  $\text{Mg}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ .

Розроблений метод дозволяє виключити стадію попереднього синтезу монокристалів періклаза і сформувати структуру матеріалу без використання складного і дорогого обладнання для гарячого пресування, що сприяє суттєвому зниженню енерговитратності виробництва.

Впровадження розробленої технології буде сприяти зниженню не тільки енергетичних, а й питомих витрат, особливо відчутних при поточному виробництві біокерамічних матеріалів.

#### Література

1. Hench L.L. Bioceramics: From concept to clinic / L.L.Hench // J.Amer.Ceram.Soc. 1991. – Vol.74. – P. 1487–1510.
2. Gross K.A. Biomedical Application of Apatites / K. A. Gross, C. C. Borndt // Reviews in mineralogy and geochemistry. – 2002. – Vol. 48, No 1. – P. 631–672.
3. Hench L.L. Third-Generation Biomedical Materials / Larry L. Hench, Julia M. Polak // Science. – 2002. – Vol. 295, No 5557. – P. 1014–1017.
4. Баринов С.М., Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С. Комлев. – М.: Наука, 2005. – 204 с.
5. Тору Н. Керамика, упрочненная монокристаллами и способ её изготовления / Н. Тору // Заявка 2124775, Япония С 04 В заявл. 3.8.7.89; Опубл. 14.5.90 Кокай токкё кого. Серия 3 (1). – 1990. – Vol. 28. – С. 429–434.
6. De With G. Metal fibre reinforced hydroxyapatite ceramics / G. De Wiht, A. J. Corbjn // J. Mater. Soc. – 1989. – Vol. 2, No 9.– P. 3411–3415.
7. Laudadio P., Prestige L., Revaglioli A., Martinetti R. Bioceramics and human body: Proc. Int. Congr., Faenza, 2-5 Apr., 1991. – London; New York, 1992. – P. 486–490.
8. Silva V.V. Hydroxyapatite-zirconium composites prepared by precipitation method // Vivien V. Silva, Rosana S. Domingues // J. Mater. Sci. Mater. Med. – 1997. – Vol. 8. – P. 907–910.
9. Патент 17276 UA С 04 В 35/80 Кераміка для поповнення дефектів кісткової тканини, зміцнена монокристаллами, і спосіб її виготовлення / Бережний А.С., Кривільова С.П., Жуков В.І. (UA), заявл. 31.07.95 N95073573; опубл. 31.10.97

#### Bibliography (transliterated)

1. Hench L.L. Bioceramics: From concept to clinic / L.L.Hench // J.Amer.Ceram.Soc. 1991. – Vol.74. – P. 1487–1510.
2. Gross K.A. Biomedical Application of Apatites / K.A. Gross, C.C. Borndt // Reviews in mineralogy and geochemistry. – 2002. – Vol. 48, No 1. – P. 631–672.
3. Hench L.L. Third-Generation Biomedical Materials / Larry L. Hench, Julia M. Polak // Science. – 2002. – Vol. 295, No 5557. – P. 1014–1017.

4. Barinov S.M., Komlev V.S. Biokeramika na osnove fosfatov kal'tsiya [Calcium phosphate based bioceramics]. Moscow, Nauka Publ., 2005. – 204 p.

5. Тору Н. Керамика, упрочненная монокристаллами и способ её изготовления / Заявка N 2124775, Япония С 04 В, заявл. 3.8.7.89; опубл. 14.5.90 Кокай токкё кого. Seriy. 3 (1).– 1990.– Vol. 28.– P. 429–434.

6. De With G. Metal fibre reinforced hydroxyapatite ceramics / G. De Wiht, A. J. Corbjn // J. Mater. Soc. – 1989. – Vol. 2, No 9.– P. 3411–3415.

7. Laudadio P., Prestige L., Revaglioli A., Martinetti R. Bioceramics and human body: Proc. Int. Congr., Faenza, 2-5 Apr., 1991. – London; New York, 1992. – P. 486–490.

8. Silva V.V. Hydroxyapatite-zirconium composites prepared by precipitation method // Vivien V. Silva, Rosana S. Domingues // J. Mater. Sci. Mater. Med. – 1997. – Vol. 8. – P. 907–910.

9. Pat. No. 17276, UA, C 04 B 35/80 Keramika dlya popovnennya defektiv kistkovoyi tkanyny, posylenoyi monokrystalamy ta sposobom yiyi vyhotovlennya [Ceramics for replenishing bone defects changed by single crystals, and the method of its manufacture] / Berezhny A.S., Krivileva S.P., Zhukov V.I. (UA), zavav. 31.07.95, N95073573; opubl. 31.10.97.

УДК 666.842:666.333(07)

Бережной А.С., Кривилева С.П.

### **ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЙ МЕТОД СИНТЕЗА КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ БИМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ, АРМИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАМИ**

В статье рассмотрен энергосберегающий метод получения кальцийфосфатных материалов биомедицинского назначения, армированных монокристаллами, синтез которых осуществляется в кальцийфосфатной матрице в процессе термообработки шихты, состоящей из  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  и стеарата магния  $\text{Mg}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ . Изучено влияние условий синтеза на микроструктуру и свойства, определено оптимальное соотношение исходных компонентов и режимі термообработки. Разработанный метод позволяет исключить стадию предварительного синтеза монокристаллов периклаза и сформировать структуру материала без горячего прессования, что способствует существенному снижению энергозатратности его производства.

Berezhny A.S., Krivileva S.P.

### **ENERGY-SAVING SYNTHESIS OF CALCIUM-PHOSPHATE MATERIALS OF BIOMEDICAL PURPOSE, REINFORCED WITH MONOCRYSTALS**

The article considers an energy-saving method for obtaining calcium phosphate materials of biomedical use, reinforced with single crystals, which are synthesized in the calcium phosphate matrix during heat treatment. The feasibility of synthesizing a ceramic material based on  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , reinforced with periclase single crystals, from a pre-synthesized synthetic hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , and magnesium stearate  $\text{Mg}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$  was evaluated. Nanocrystalline synthetic hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  was synthesized from aqueous solutions of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Optimal compositions and modes of heat treatment are determined. The developed method allows to exclude the stage of preliminary synthesis of periclase single crystals and to form the structure of the material without hot pressing, which contributes to a significant reduction in the energy cost of its production.

Толчинский Ю.А., Товажнянский Л.Л., Вель В.Е., Билецкий Е.В.

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ НА ТЕЧЕНИЕ ОБОБЩЕННОЙ СТЕПЕННОЙ ЖИДКОСТИ В КАНАЛЕ**

**Введение.** Течения неньютоновских жидкостей в трубах и каналах составляют важный раздел гидродинамики продольных течений. Характеристики таких течений дают информацию о том, как распределяется давление и напряжение сдвига в объеме области течения. Знание этих величин позволяет проектировать трубы и каналы. Важным примером неньютоновской реологии являются материалы, поведение которых моделируется неньютоновской жидкостью, вязкость которой зависит от скорости сдвига. В качестве частного случая, к такой жидкости можно отнести степенную жидкость, которая описывает поведение многих полимеров и высокомолекулярных соединений в растворах, а также эмульсий, суспензий и их смесей.

**Постановка задачи.** Рассмотрение неньютоновских жидкостей, вязкость которых зависит от скорости сдвига, определяет возможные виды такой зависимости, демонстрирующие связь между профилем скорости течения в плоском канале и структурными изменениями в строении неньютоновской жидкости. Выбор в пользу плоского канала как типичной области течения не является слишком ограничительным для неглубоких каналов, в которых ширина значительно больше глубины. Из таких каналов составляют рабочие камеры червячных устройств с интенсивным воздействием на материалы. Рассматриваются течения в продольном направлении с продольно движущимися границами и условиями применения в них. Градиент давления в канале считается заданным. Изучаются семь случаев вязкости, зависящие от скорости сдвига. Эти случаи изображены на рис. 1а–1ж.

Вязкость, в каждом из представленных случаев, может быть описана полиномом, аргумент которого представляет собой безразмерную скорость сдвига. Такие жидкости по очевидным причинам здесь называются обобщенными сдвиговыми и включают в себя, в качестве частного, случай степенной жидкости [1,2].

В работе рассматривается задача продольного стабилизированного течения в плоском канале, в котором введена следующая координатная система:  $y$  – координат поперек канала так, что  $y_1 \leq y \leq y_2$ , где  $y_1$  и  $y_2$  – координаты границ канала [м]. К концам канала приложена разность давлений так, что движущей силой протекания является градиент давления  $\nabla P, Па / м$  [3]. При описании случаев, представленных на рис. 1, используется относительная скорость сдвига  $g' / g'_S$ , где  $g'$  – скорость сдвига,  $c^{-1}$ ;  $g'_S$  – характерная скорость сдвига,  $c^{-1}$ ; знак «штрих» означает производную по координате  $y$ . Граничные условия состоят в том, что скорость жидкости на границах канала совпадает со скоростями границ канала  $g_1$  и  $g_2$ , м/с.

**Основная часть.** Случаи вязкости, приведенные на рис. 1, изображаются такими дробно-рациональными зависимостями:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{\mu_0}{|g' / g'_S + 1|} - \text{рис.1а} ; \mu = \frac{\mu_0}{|g' / g'_S - 1|} - \text{рис.1б} ; \\ \mu &= \frac{\mu_0 |g' / g'_S|}{|g' / g'_S + 1|} - \text{рис.1в} ; \mu = \frac{\mu_0 |g' / g'_S|}{||g' / g'_S - 1|} - \text{рис.1г} ; \\ \mu &= \frac{\mu_0 ||g' / g'_S - 1|}{|g' / g'_S + 1|} - \text{рис.1д} ; \mu = \frac{\mu_0 |g' / g'_S + 1|}{||g' / g'_S - 1|} - \text{рис.1е} ; \\ \mu &= \mu_0 ||g' / g'_S - 1| - \text{рис.1ж}, \end{aligned} \tag{1}$$

где  $\mu_0$  – постоянная, Па·с.

Для всех вязкостей решается уравнение продольного течения, которое имеет следующий вид:

$$\nabla P = \frac{d}{dy} [\mu(\mathcal{G}') \cdot \mathcal{G}'] . \quad (2)$$

Для всех случаев решения этого уравнения выражения для профиля скорости состоят из двух ветвей, начинающихся в т.т.  $y = y_1$  и  $y = y_2$  и пересекающихся в точке  $y = y^*$  / Последняя точка подлежит отысканию по условию непрерывности профиля скорости. Сами же эти ветви имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(y) &= \mathcal{G}_1 + \frac{\mathcal{G}'_S \mu_0}{\nabla P} \cdot f(x, x_1) ; & x &= \frac{\nabla P}{\mu_0 \mathcal{G}'_S} (y - y^*) ; \\ \mathcal{G}(y) &= \mathcal{G}_2 + \frac{\mathcal{G}'_S \mu_0}{\nabla P} \cdot g(x, x_2) ; & x_{1,2} &= \frac{\nabla P}{\mu_0 \mathcal{G}'_S} (y_{1,2} - y^*) . \end{aligned} \quad (3)$$

Следует сказать, что выражения для профилей скорости устроены так, что экстремум достигается в точке  $y^*$ , которая может попадать в интервал  $(y_1, y_2)$ , т.е. располагаться внутри канала, а может находиться вне него. В последнем случае экстремума профиля скорости внутри канала нет. Вычисление точки  $y^*$  возможно в каждом отдельном случае для определенной комбинации параметров  $\mathcal{G}_1, \mathcal{G}_2, \mathcal{G}'_S, \mu_0, \nabla P$  с помощью компьютера в виду нелинейности получающегося уравнения. Однако, возможна грубая оценка величины  $y^*$ , основанная на следующих соображениях. Все уравнения для определения  $y^*$  имеют следующий вид:

$$\frac{(\mathcal{G}_1 - \mathcal{G}_2) \nabla P}{\mu_0 (\mathcal{G}'_S)^2} = f(y_1 - y^*) + g(y_2 - y^*) , \quad (4)$$

в котором обозначения  $f(\dots)$  и  $g(\dots)$  относятся к слагаемым с  $x_1$  и  $x_2$  в формулах (3).

Функции  $f$  и  $g$  можно представить в таком виде:

$$\begin{aligned} f(y_1 - y^*) &\approx f(y_1) - \frac{df/dy}{y_1} \cdot y^* ; \\ g(y_2 - y^*) &\approx g(y_2) - \frac{dg/dy}{y_2} \cdot y^* . \end{aligned} \quad (5)$$

Тогда для  $y^*$  получается следующее выражение:

$$\frac{(\mathcal{G}_1 - \mathcal{G}_2) \nabla P}{\mu_0 (\mathcal{G}'_S)^2} + f(y_1) + g(y_2) = \frac{df/dy}{y_1} + \frac{dg/dy}{y_2} \cdot y^* . \quad (6)$$

Точность подобного выражения должна исследоваться отдельно для каждого из рассмотренных случаев вязкости.

**Обсуждение.** Наконец, следует остановиться на некоторых особенностях полученных решений.

Для профиля течения жидкости с вязкостью по формуле (1а) профиль является гладким, имеет экстремум в точке  $y = y^*$ , но есть ограничение на рост величины  $\nabla P$  из-за очень быстрого разжижения жидкости с ростом скорости течения.

Для профиля течения с вязкостью по формуле (1б) существует непрерывный, но не гладкий профиль с изломом в точке  $y = y^*$ , не имеющий ограничений на величину  $\nabla P$ . При этом величина  $\mathcal{G}'$  изменяется в ограниченных пределах. Возможно, также бесконечно большое число профилей скорости, каждый из которых непрерывен, имеет гладкое поведение в точке  $y = y^*$ , но не содержит излом в какой-либо точке  $y \neq y^*$ . Критерий выбора между разными профилями отсутствует. Т.е., можно сказать, что за восстановление гладкости в экстремальной точке  $y = y^*$  приходится платить потерей однозначности выбора решения и появлению изломов в двух точках  $y \neq y^*$ ;  $y_2 < y \leq y^*$ ;  $y^* < y < y_1$ .

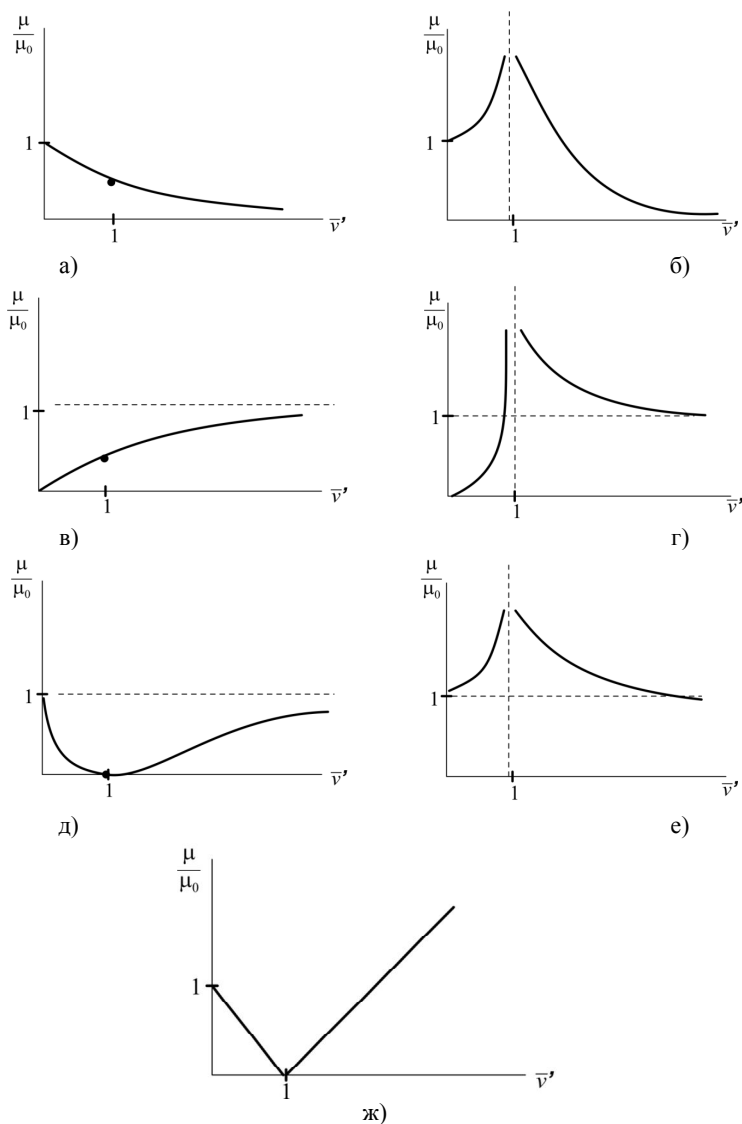


Рисунок 1 – Зависимость вязкости от скорости сдвига

Течения жидкости с вязкостью по закону (1в) являются гладкими, не имеют ограничений на величину  $\nabla P$ , «хорошо» ведут себя в экстремальной точке и не имеют ограничений на величину  $\mathcal{G}'$  при  $\nabla P \rightarrow \infty$ .

Течения жидкости с вязкостью по закону (1г) имеет гладкий профиль везде, в том числе и в экстремальной точке; не имеет ограничений на величину  $\nabla P$ , но есть ограничения на величину  $\mathcal{G}'$ .

Возможна также ситуация, характерная для жидкости с вязкостью по формуле (1б), когда можно построить бесконечное число решений без ограничений на  $\nabla P$  и  $\mathcal{G}'$ , но имеющих излом в точках  $y \neq y^*$ , для которых нет критерия отбора.

Для жидкости с вязкостью по формуле (1д) есть непрерывное решение для профиля скорости, имеющее излом в экстремальной точке, не имеющее ограничений по  $\nabla P$  и ограничений на  $\mathcal{G}'$  при  $\nabla P \rightarrow \infty$ .

Так же, как и в предыдущих случаях, имеется бесконечно много разных профилей скорости, гладких в экстремальной точке, но имеющих излом в двух точках  $y \neq y^*$  и не имеющих ограничений на значения  $\mathcal{G}'$  и  $\nabla P$ .

Для жидкости с вязкостью по формуле (1г) имеется гладкое везде, в том числе и в экстремальной точке, решение, не имеющее ограничений на величину  $\nabla P$ , но ограничивающее диапазон изменений величины  $\mathcal{G}'$ . И в этом случае возможно бесконечно много решений, в которых ограничений на величину  $\mathcal{G}'$  нет, но имеющих излом в неэкстремальных точках.

В последнем случае с реологией по закону (1ж) имеется непрерывный профиль с нарушением гладкости в экстремальной точке, не имеющий ограничений на величину  $\nabla P$  и величину  $\mathcal{G}'$ . И тоже существует бесконечно много таких решений, гладких в экстремальной точке, имеющих излом в неэкстремальной точке и не содержащих ограничений на величины  $\mathcal{G}'$  и  $\nabla P$  при  $\nabla P \rightarrow \infty$ . Между этими решениями также нельзя сделать однозначный выбор.

**Выводы.** Изучены аналоги течения Пуазейля в плоском канале в условиях напорно-сдвигового течения для всех физически интересных случаев зависимости вязкости от скорости сдвига. Выявлена связь между профилем скорости и основными параметрами уравнения состояния для кусочно непрерывных его случаев для монотонных и немонотонных зависимостей.

### Литература

1. Уилктнсон У.Л. Неньютоновские жидкости. – М.: Мир, 1964. – 216 с.
2. Фрейденталь А., Гейрингер Х. Математические теории неупругой сплошной среды. – М.: ГИТТЛ, 1962. – 432 с.
3. Фабер Т.Е. Гидроаэродинамика. – М.: Постмаркет, 2001. – 559 с.

УДК 532.50;532.135

Толчинський Ю.А., Товажнянський Л.Л., Ведь В.Є., Білецький Э.В.

### ВПЛИВ СТРУКТУРНИХ ЗМІН НА ТЕЧІЮ УЗАГАЛЬНЕНОЇ СТАТЕЧНОЇ РІДИНИ В КАНАЛІ

Вивчаються одномірні течії ньеньютонівських рідин, які мають у ході течії в плоскому каналі чи трубі зміни молекулярної структури. Зміни структури відображаються в тому, який вигляд має рівняння реологічного стану рідини. Аргументом рівняння стану є швидкість зсуву. Вивчаються течії з рівняннями стану, які є безперервними або мають особливість, зосереджену в точці. В усіх випадках встановлені рівняння зв'язку між величинами падіння тиску на кінцях відрізка каналу чи труби та параметрами рівняння стану.

Tolchinsky Y.A., Tovazhnyansky L.L., Ved V.E., Biletckiy E.V.

### INFLUENCE OF STRUCTURAL CHANGES ON THE GENERALIZED EXTENDED LIQUID LIQUID IN THE CHANNEL

One-dimensional flows of non-Newtonian fluids that undergo a change in the molecular structure during flow in a flat channel or tube are studied. Changes in the structure are displayed in what form the equation of the rheological state of the fluid has. The argument of the equation of state is the shear rate. Flows with equations of state that are continuous or have a singularity concentrated at a point are studied. In all cases, the equations of the relationship between the magnitude of the pressure drop at the ends of a section of a channel or a pipe and the parameters of the equation of state are established.

УДК 66.061.4

Гумницький Я.М., Атаманюк В.М., Симак Д.М.

### КІНЕТИКА ЕКСТРАГУВАННЯ МІДІ СУЛЬФАТУ З ПОРИСТИХ ЧАСТИНОК

**Постановка проблеми.** Процеси екстрагування з твердих матеріалів широко застосовуються у хімічній, харчовій, фармацевтичній, гідрометалургійній та інших галузях промисловості [1,2,3]. Прикладом можуть служити екстрагування алюміній оксиду з алюмінатних спеків, цукру з цукрової сировини, лікарських препаратів з рослинної сировини у фармації [4,5]. Значна увага екстрагуванню приділяється в охороні навколишнього середовища під час вилучення забруднень з твердої фази. Прикладом може служити очищення земельних ресурсів від нафтових забруднень, важких металів, пестицидів та гербіцидів [6].

Дослідження процесу екстрагування з твердої фази ставить своїм завданням підбір екстрагента, визначення рівноважних співвідношень, встановлення кінетичних закономірностей, вибір методів інтенсифікації, розрахунок екстракційної апаратури [7,8]. Даний процес проводиться як періодично, так і неперервно. У природоохоронних технологіях, фармації більш розповсюджені періодичні процеси, що пов'язано з незначними кількостями твердої фази. Нами досліджувався процес екстрагування міді сульфату з твердої фази, що має властивості наближені до ґрунтового середовища,

**Метою роботи** є встановлення статичних та кінетичних закономірностей процесу екстрагування міді сульфату з твердої фази у періодичних умовах за максимальної інтенсифікації даного процесу механічним перемішуванням середовища.

**Експериментальна частина.** Досліджувався процес екстрагування міді сульфату з пористих частинок каоліну за допомогою дистильованої води. Даний процес проводився у періодичних умовах під час інтенсивного перемішування системи тверде тіло – рідина. У скляний реактор заливалась дистильована вода у кількості 1 дм<sup>3</sup> нагріта до температури 25 °С. За такої температури проводився процес екстрагування і вона підтримувалась термостатуванням. Тверді частинки формою наближались до кулястих і їх середній діаметр становив  $(8 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$  м. Тверда фаза насичувалась міді сульфатом із концентрованого розчину протягом 48 год. За різницею концентрацій солі у розчині було встановлено, що концентрація у поровому просторі твердої фази становить 120,1 кг/м<sup>3</sup>. Попередніми дослідями встановлено, що за інтенсивності перемішування 600 і більше об/хв., процес екстрагування повністю визначається внутрішньо дифузійною кінетикою, тобто дифузійне число Біо  $Bi > 50$  [2].

Після заповнення реактора водою включалась лопатева мішалка і встановлювалось необхідне число обертів. Засипалась наважка твердої фази та включався секундомір, який визначав час екстрагування. Визначені експериментально значення концентрацій міді сульфату у рідинній фазі  $C$  у залежності від часу проведення процесу екстрагування  $\tau$  представлено на рис. 1.

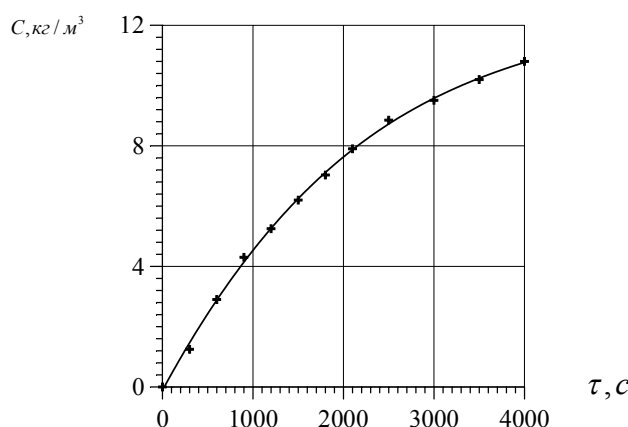


Рисунок 1 – Зміна концентрації екстрагованої речовини  $C$  у рідинній фазі у залежності від часу екстрагування  $\tau$

## МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ПРОМИСЛОВОГО ОБЛАДНАННЯ

Проведення процесу визначається умовами, що належать до матеріальних та кінетичних розрахунків. Для періодичного (замкнутого) процесу рівняння матеріального балансу для системи тверда фаза – рідина за умови початкової концентрації міді сульфату у рідинній фазі  $C = 0$  записується

$$V(C_{S0} - C_S) = W \cdot C, \quad (1)$$

де  $V$  – об'єм порового простору у даній наважці твердої фази;  $W$  – об'єм рідинної фази;  $C_{S0}$ ,  $C_S$  – початкова та біжуча об'ємна концентрація екстрагованої речовини у твердій фазі.

У стані рівноваги концентрації екстрагованої речовини у порах та об'ємі рідини вирівнюються  $C_S = C = C_p$

$$V(C_{S0} - C_p) = W \cdot C_p. \quad (2)$$

З рівняння (2) може бути визначена рівноважна концентрація  $C_p$

$$C_p = \frac{V}{V + W} C_{S0}. \quad (3)$$

Пористість частинок твердої фази становила 0,37, відповідно об'єм пор  $V = 1,35 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ . Аналітично визначена рівноважна концентрація дорівнює

$$C_p = \frac{1,35 \cdot 10^{-4}}{1,35 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 10^{-3}} 120 = 14,3 \text{ кг/м}^3.$$

На діаграмі  $C = f(C_S)$ , з'єднавши початкові значення з рівноважними, одержуємо робочу лінію для даного періодичного процесу (рис. 2).

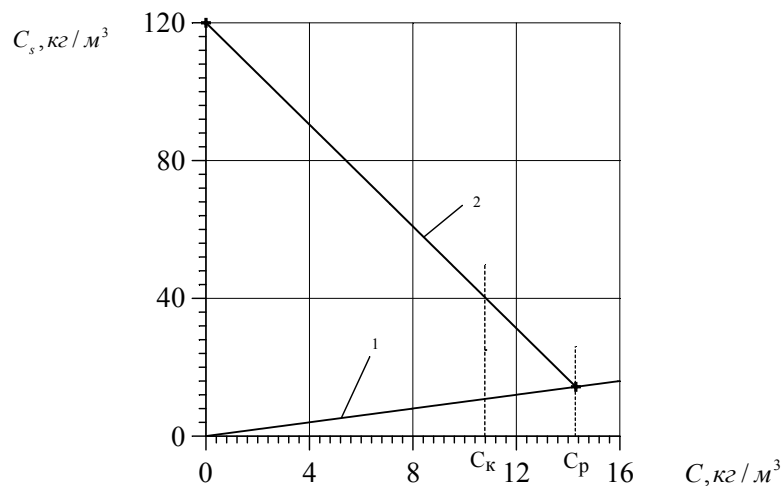


Рисунок 2 – Концентраційний графік екстрагування міді сульфату у періодичних умовах:  
1 – діагональ; 2 – робоча лінія

Рівноважна концентрація представляє максимально можливе екстрагування з твердої фази.

Метою дослідження є визначення кінетичних закономірностей екстрагування, які служать для розрахунку екстракційної апаратури.

**Теоретична частина.** Як було сказано вище, процес екстрагування проводиться в умовах, які визначаються закономірностями внутрішньої дифузійного процесу. Даний процес характеризує ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії  $D^*$ , значення якого встановлюються на основі математичної моделі про-



цесу та експериментальних даних. Відсутність зовнішньої дифузії дозволяє прийняти граничні умови першого роду, що спрощує кінцевий результат теоретичного розв'язку [1].

Задача формулюється на основі диференціального рівняння молекулярної дифузії з початковими та граничними умовами для твердої фази. Диференціального рівняння для частинок кулястої форми має вид

$$\frac{\partial C_S}{\partial \tau} = D^* \left( \frac{\partial^2 C_S}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_S}{\partial r} \right). \quad (4)$$

Початкові та граничні умови першого роду

$$C_S(r, \tau = 0) = C_{S0}; \quad (5)$$

$$C_S(R, \tau) = 0. \quad (6)$$

Умова симетрії розподілу концентрації у твердому тілі кулястої форми

$$\left( \frac{\partial C_S}{\partial r} \right)_{r=0} = 0. \quad (7)$$

Рішення диференціального рівняння (4) за даних умов (5)–(7) має вид [1]

$$\frac{\bar{C}_S}{C_{S0}} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\pi^2 n^2} e^{-\pi^2 n^2 Fo}, \quad (8)$$

У залежності (8)  $n$  – числовий ряд;  $Fo = \frac{D^* \tau}{R^2}$  – число Фур'є, що представляє час у безрозмірній формі і у яке входить ефективний коефіцієнт дифузії.

Рішення (8) представляє зміну концентрації у часі всередині твердого тіла, причому значення  $\bar{C}_S$  є середніми по частинці. В експериментальній частині роботи нами визначались концентрації не у твердій фазі, що виконати важко, а у рідинній фазі, де відбирались проби і аналітично визначалась концентрація міді сульфату. Перехід до концентрацій у рідинній фазі з концентрацій у твердій фазі виконувався за допомогою матеріального балансу системи.

Позначимо відношення  $V/W = b$ . З рівняння (1) визначаємо концентрацію  $C_S$  та  $C_{S0}$

$$C_S = C_{S0} - \frac{1}{b} C; \quad C_{S0} = \frac{b+1}{b} C_p. \quad (9)$$

Величина  $C_S/C_{S0}$  згідно залежностей (9) буде рівною

$$\frac{C_S}{C_{S0}} = 1 - \frac{C}{(b+1)C_p}. \quad (10)$$

З врахуванням залежності (10) рівняння (8) може бути записане

$$\frac{1}{b+1} \frac{C}{C_p} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\pi^2 n^2} e^{-\pi^2 n^2 Fo}. \quad (11)$$

За великого часу екстрагування  $\tau$  і відповідно великих значень чисел Фур'є можна обмежитись першим членом суми у рівнянні (11), яке прийме вид

$$\frac{1}{b+1} \frac{C}{C_p} = 1 - \frac{6}{\pi^2} e^{-\pi^2 Fo} \quad (12)$$

Рівняння (12), записане у логарифмічній формі, дозволяє на основі експериментальних даних визначити ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії. Даний метод широко використовується у процесах тепло- і масообміну.

Представивши рівняння (12) у логарифмічній формі

$$\ln \left( 1 - \frac{1}{b+1} \frac{C}{C_p} \right) = \ln \frac{6}{\pi^2} - \pi^2 Fo \quad (13)$$

для великих чисел Фур'є одержується прямолінійна залежність між  $\ln \left( 1 - \frac{1}{b+1} \frac{C}{C_p} \right)$  та часом  $\tau$ . Ці дані наведено на графіку (рис. 3).

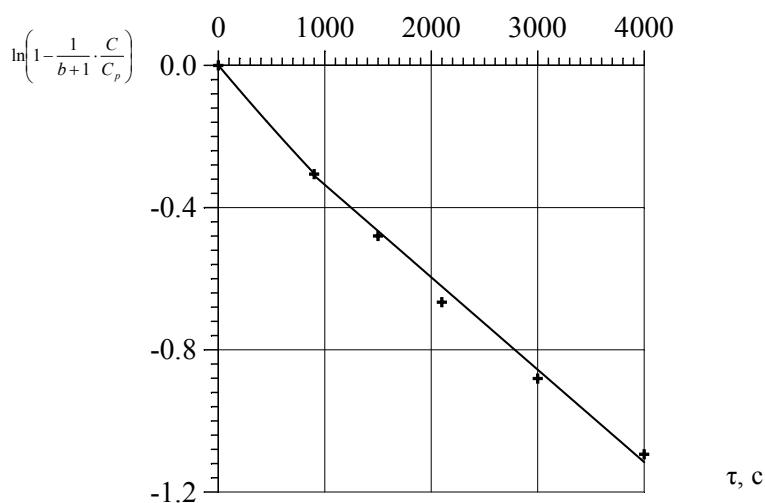


Рисунок 3 – Залежність  $\ln \left( 1 - \frac{1}{b+1} \frac{C}{C_p} \right) = f(\tau)$

Як видно з рис. 3, на графіку за часу  $\tau$  спостерігається прямолінійна залежність, тангенс кута нахилу якої  $tg\alpha = \pi^2 \cdot D^* / R^2$ . Для наших даних  $tg\alpha = 2,755 \cdot 10^{-4}$ . Відповідно значення ефективного коефіцієнта внутрішньої дифузії буде рівним  $D^* = 4,47 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ . Одержане нами значення ефективного коефіцієнта внутрішньої дифузії на порядок є меншим від коефіцієнта дифузії у воді та корелюється з аналогічними коефіцієнтами у процесах екстрагування з твердої фази.

**Висновки**

1. Експериментально досліджено екстрагування міді сульфату з пористої твердої фази та встановлено залежність зміни концентрації екстрагованого компонента у рідині з часом.
2. Побудовано робочу лінію процесу екстрагування та визначено рівноважні концентрації у твердій та рідинній фазах, які мають однакові значення.
3. На основі теоретичного аналізу процесу екстрагування визначено ефективний коефіцієнт внутрішньої дифузії, низькі значення якого підтверджують внутрішню дифузію як лімітуючу стадію даного процесу.

Література

1. Aksielrud, G. Ekstrakcja w ukladzie cialo stale – ciecz/ G. Aksielrud, W. Lysianski. – Warszawa: Wydaw, Nauk.– Techn., 1978.– 275 p.

2. Petrus R. Wymiana masy w układzie ciało stałe – ciecz/ G. Akselrud, J. Gumnitsky, W. Piantkowski .- Rzeszow: Wyd. Politechniki Rzeszowskiej. 1998. – 365 p.
3. Levenspiel O. Chemical reaction engineering / O. Levenspiel. – New York: John Wiley and Sons Inc, 1999. – 621 p.
4. Бандура В.М. Розробка технологічної схеми екстрагування олії з допомогою мікрохвильового інтенсифікатора/ В.М.Бандура, Л.М.Каменовська// Одеська Національна академія харчових технологій «Наукові праці».– Одеса. – 2014.– Вип. 45.– Т.3.– С. 39–42.
5. Стадницька Н.С. Вибір оптимальних технологічних параметрів отримання антимікробної настоянки/ Н.С. Стадницька, І.В.Павлюк, В.П.Швець та ін. – Львів: Видав. Нац. ун-ту «Львів. політехніка», 2012. – №726.– С. 105–111.
6. Sabadash V. Kinetic regularities of copper ions adsorption by natural zeolite/ V. Sabadash, O. Mylanyk, O. Matsutska, J. Gumnitsky // Chemistry & Chemical Technology – 2017.– Vol. 11, No. 4. – pp. 459–462.
7. Натареєв С.В. Массоперенос в системе с твердым телом/Н.С.Натареєв, Н.Р. Кокина, О.С. Натареєв, Е.А. Дубкова– Теор. основы хим. технологии.– 2015.– т.49, №1.– С. 74–78.
8. Семенишин Є.М. Особливості екстрагування цільових компонентів з пористих структур / Є.М. Семенишин, В.І. Троцький, В.І. Федорчук-Мороз. – Наук. вісник Українського держ. лісотехн. університету.– 2004.– Вип.14.4.– С. 317–321.

УДК 66.061.4

Гумницький Я.М., Атаманюк В.М., Симак Д.М.

#### **КИНЕТИКА ЕКСТРАГИРОВАНИЯ МЕДИ СУЛЬФАТА ИЗ ПОРИСТЫХ ЧАСТИЦ**

Исследован процесс экстрагирования сульфата меди с пористых частиц при помощи воды. Данный процесс проводился в периодических условиях при интенсивном перемешивании 600 и более об/мин. Процесс экстрагирования полностью определяется внутренней диффузионной кинетикой. Найдено изменение концентрации экстрагированного вещества в жидкой фазе в зависимости от времени экстрагирования. На основании теоретического анализа процесса экстрагирования определено эффективный коэффициент внутренней диффузии, низкие значения которого подтверждают внутреннюю диффузию как лимитирующую стадию данного процесса.

Gumnitsky J., Atamanuk V., Symak D.

#### **KINETICS OF COPPER SULPHATE EXTRACTION FROM POROUS PARTICLES**

The process of extraction of copper sulphate from porous particles by the use of distilled water was investigated. This process was carried out under periodic conditions during intense mixing of the solid-liquid system. It was established that at an intensity of mixing of 600 and more 1/m, the extraction process is completely determined by the internal diffusion kinetics. The change of the concentration of extracted substance in the liquid phase is determined due to the time of extraction. On the basis of the theoretical analysis of the extraction process, an effective coefficient of internal diffusion has been determined, the low values of which are confirmed by internal diffusion as a limiting stage of this process.

**УТИЛИЗАЦИЯ ТЕПЛА ГАЗОВ, ОТХОДЯЩИХ ПОСЛЕ ПРОЦЕССА СУШКИ****Введение**

В настоящее время потребление энергии неуклонно растет, что связано с ростом населения и его потребностей. Согласно имеющимся данным, см. OECD / IEA [1], потребность в энергоресурсах будет возрастать, включая ископаемые виды топлива. Увеличение использования ископаемого топлива для производства энергии ставит под угрозу экологическую ситуацию (вредные выбросы, включая парниковые газы и углекислый газ). Чтобы уменьшить эти неблагоприятные последствия и поддерживать устойчивое развитие человеческого общества требуется улучшение эффективности использования энергии путем ограничения ненужных потерь [2]. Более эффективное использование энергии может снизить потребление ископаемых топлив, тем самым сохраняя ресурсы и сокращая выбросы двуокиси углерода. В промышленности имеется потенциал снижения глобальных выбросов на 44 % к 2035 году. Большой эффект даст утилизация сбросного тепла, что приведет к экономии первичных энергоносителей [3]. Значительное количество энергии в виде низкопотенциального тепла теряется с различного рода сбросными и дымовыми газами в различных отраслях промышленности. Например, значительная экономия энергии и воды, как и сокращение выбросов двуокиси углерода, может быть достигнуто путем рекуперации тепла из отходящих дымовых газов в процессах конверсии отходов и биомассы в энергию, как это было продемонстрировано Килковским и др. [4].

Интеграция процессов показала себя как хороший инструмент для получения оптимальных энергоэффективных решений во многих промышленных применениях и стала в настоящее время неотъемлемой частью построения технологических систем [5]. В книге Клемеша и др. [6] отмечено, что при утилизации тепла низкого потенциала результаты, полученные с помощью методов интеграции процессов, могут быть значительно улучшены с использованием современных компактных теплообменников. В данной статье рассматривается реализация методов интеграции процессов при утилизации тепла отходящих газов с подробным учетом изменения температуры в случае ее нелинейной вариации. Также исследованы преимущества использования компактных пластинчатых теплообменников с возможностью раздельной утилизации тепла жидких и газообразных потоков.

**2. Методология**

Отходящие газы содержат некоторое количество тепла, которое может быть передано в потоки, которые необходимо нагревать от определенных температур на входе. Оценить все тепло, которое может быть передано холодным потокам при разных уровнях температуры можно построив составные кривые процесса. Изменение энтальпии при охлаждении потока отходящих газов на небольшом температурном интервале  $\Delta T$  можно выразить следующим уравнением:

$$\Delta H = (G_G \cdot C_{pG} + G_V \cdot C_{pV}) \cdot \Delta T_G + \Delta G_V \cdot r_V + G_L \cdot C_{pL} \cdot \Delta T_L. \quad (1)$$

Парциальное давление пара рассчитывается с использованием данных для массовых расходов пара и неконденсирующегося газа. Для конденсации паров при условиях насыщения использовано уравнение состояния реального газа предложенное Редлихом и Квонгом [7]:

При определенной температуре насыщения  $T_S$  изменение энтальпии отходящих газов от температуры входа до температуры насыщения вычисляется по формуле для однофазного потока и строится соответствующая часть горячей составной кривой. С этой точки изменение энтальпии с температурой рассчитывается в соответствии с приращением температуры  $\Delta T$ . Для компьютерных расчетов принято  $\Delta T = 1$  К. Расчеты производят до тех пор, пока температура не достигнет приемлемого значения. При подсчете возможности нагрева входящего воздуха при вентиляции в зимний период эта величина может быть принята 5 °С. Парциальное давление насыщения отходящих газов на концах каждого температурного интервала  $P_{Vi}$  вычисляется согласно соответствующей температуре  $T_{Gi}$  как давление насыщения пара.

Коэффициент сжимаемости  $Z_{Vi}$  определяется как отношение реального молярного объема газа  $V$  к молярному объему идеального газа рассчитанному по уравнению состояния идеального газа. Уравнение является нелинейным алгебраическим уравнением. Оно решено одним из численных методов. Во многих случаях, например, для конденсации водяного пара процедура итерации дает надежное конвергентное решение. После построения горячей составной кривой построена холодная составная кривая в соответствии с обычными правилами интеграции процессов, определено положение пинч и структура теплообменной сети. Структура разработана с учетом возможности расщепления потока отходящего газа. Процесс охлаждения отходящих газов включает в себя две фазы (газ и жидкость), которые имеют разные термические и физические свойства, что значительно изменяет характеристики теплопередачи в каналах теплообменников с изменением температуры двухфазного потока.

Ближе к входу отходящего газа и при более высоком уровне температуры основной вклад в общую теплоемкость потока составляет газовая фаза. При более низких температурах вдоль поверхности теплопередачи доля жидкой фазы растет из-за увеличения ее расхода, тогда как доля газовой фазы уменьшается с уменьшением скрытой теплоты фазового перехода компонента. Требования к теплообменнику эффективно работающему с газами, отличаются от жидкостного, как отметили Klemeš и др. [6]. Поэтому требуется при разработке HEN рассмотрение варианта расщепления потока отработавших газов для газовой и жидкой фаз, которые охлаждаются в разных теплообменниках, начиная от определенной температуры. Окончательный выбор этой температуры и структуры HEN могут быть сделаны с расчетами различных вариантов теплообменников в HEN и их оптимизации с использованием определенной экономической целевой функции. Это проиллюстрировано на примере, представленном в следующем разделе.

### 3. Пример применения метода

В этом исследовании рассматривается использование вторичного низкопотенциального тепла на табачной фабрике. Используются данные промышленных испытаний приведенные в работе Гарева А.О. и др. [8]. Полученные составные кривые показаны на рисунке 1. Можно видеть, что общий потенциал для утилизации тепла при охлаждении отходящих газов до  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  составляет 694 кВт. Анализ потоков, требующих нагрева в диапазоне температур от  $140$  до  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  выявил два таких потока: поток этиленгликоля в радиаторном контуре помещений и поток воды, идущий на водоподготовку, перед котлом для подпитки. Для нагрева холодных потоков требуется 736,5 кВт. Но без использования тепла отходящего газа все это тепло потребляется от пара, производимого заводской котельной. Для оценки максимально возможной рекуперации тепла в системе перемещаем холодную составную кривую влево пока минимальная разность температур ( $\Delta T_{\min}$ ) не станет равной  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , как показано на рисунке 1.

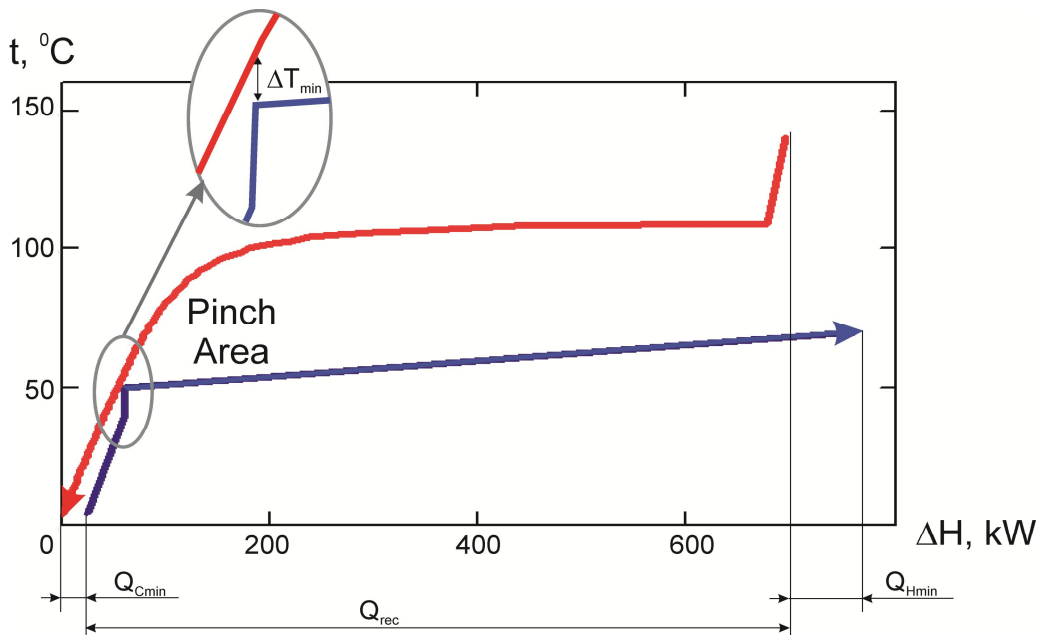


Рисунок 1 – Составные кривые для предлагаемого процесса с  $\Delta T_{\min} = 1\text{ }^{\circ}\text{C}$

Такая разница температур возможна только в пластинчатых теплообменниках (ПТ). Но даже с такой малой разницей температур часть (около 24 кВт) не может быть использована для потоков, которые должны быть нагреты. Температура холодного пинча для этих составных кривых равна 50 °С. Соответствующая температура горячего пинча будет выше этой температуры на  $\Delta T_{min}$ . Для температур отходящих газов ниже 70 °С потоковая теплоемкость жидкой фазы намного больше, чем газовой фазы. Это позволяет более эффективно использовать теплообменники путем расщепления потока на потоки жидкости и газа отдельно, обеспечивая обмен жидкость-жидкость для потока конденсата.

Рассчитаны два пластинчатых теплообменников (ПТ). Один находится в позиции для нагрева потока этиленгликоля отходящим газом. Здесь выбран ПТ AlfaLaval TS6M. Другой – на позиции охлаждения конденсата, для которой выбран ПТ AlfaLaval типа M3. Метод расчета ПТ для паровоздушной смеси был описан Товажнянским Л.Л. и др. [10]. Разработанное программное обеспечение согласно этому методу было проверено на нескольких запросах от компании AlfaLaval. Покупную цену пластинчатых теплообменников в евро (€) оценивали по уравнениям приведенным в книге [6].

Стоимость монтажа была взятой равной  $IC = 3170$  € и стоимость проектирования  $PC = 6060$  € по данным для реальных затрат на аналогичную теплоустановку, согласно данным Гарева А.О. и др. [8]. Капитальные затраты на реконструкцию были оценены как сумма покупаемых теплообменников, стоимость монтажа и стоимость проектирования. Годовые капитальные затраты рассчитываются по формуле рекомендованной Смитом [11] для сравнения с конкурентными проектами при процентной ставке 10 % и сроке кредита 3 года. Операционные затраты рассчитаны при цене пара 340 € / (кВт год), учитывая, что теплоутилизирующее оборудование используется только в холодное время года.

Результаты расчета экономических характеристик представлены на рисунке 2. Оптимальное значение  $\Delta T_{min}$  оценивается равным 18 °С. При этом условии утилизируемая тепловая энергия составляет 648,8 кВт и равна энергии пара сэкономленного в результате реконструкции. Стоимость сэкономленной энергии, сэкономленной за половину года составляет 110300 €. Капитальные затраты на установленное оборудование – 50760 €. Это означает, что срок окупаемости инвестиций составит пять месяцев с начала эксплуатации оборудования.

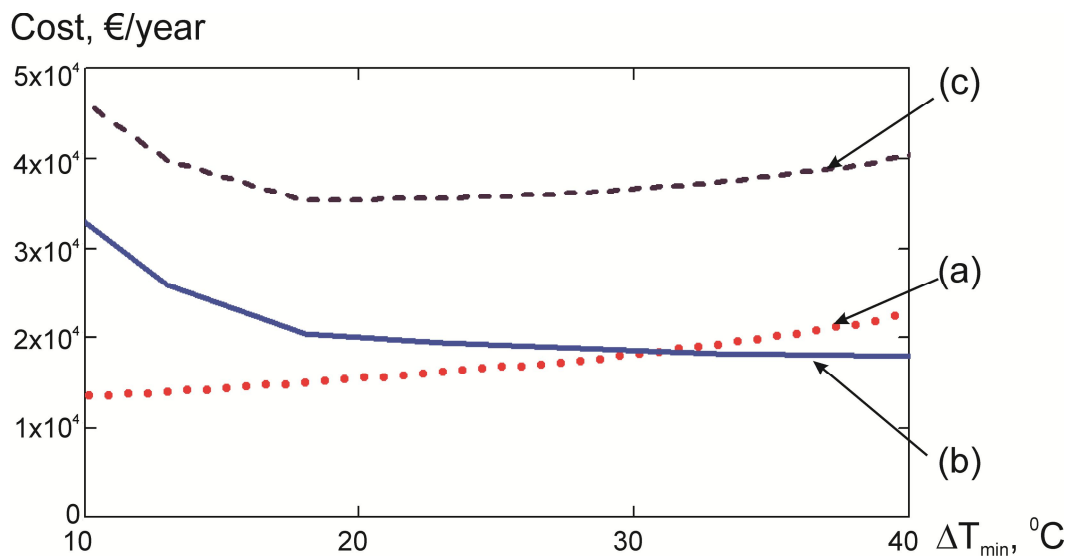


Рисунок 2 – Влияние  $\Delta T_{min}$  на экономические характеристики (а) годовые эксплуатационные расходы ОРС, €/год; (б) годовые инвестиционные затраты АСС, €/год; (с) общие годовые затраты ТАС, €/год

**4. Выводы**

Использование тепла отходящих газов в промышленности имеет значительный потенциал для энергосбережения. Предлагаемый подход позволяет провести детальный учет тепла, доступного для использования при различной температуре путем адекватного построения горячей составной кривой характеризующей процесс. Подход требует использования компьютерных расчетов и реализуется на ПК в

MathCad. Промышленные испытания теплоустановки для рекуперации тепла подтвердили предложенную методологию на примере возможного варианта реализации. Это дает существенную экономическую выгоду. Срок окупаемости инвестиций может быть менее полугода, как показано в приведенном примере.

Литература

1. OECD/IEA. World Energy Outlook 2013. 2015.
2. Капустенко П.А., Кузин А.К., Макаровский Е.Л., ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., Ульев Л.М., Черная Е.Б. (2004). Альтернативная энергетика и энергосбережение: современное состояние и перспективы. ООО Издательский дом «Вокруг цвета».
3. Oluleye G, Jobson M, Smith R, Perry S J. Evaluating the potential of process sites for waste heat recovery. *Applied Energy*, 2016, 161: 627–646.
4. Kilkovsky B, Stehlik P, Jegla Z, Tovazhnyansky L.L., Arsenyeva O.P., Kapustenko P.O. Heat exchangers for energy recovery in waste and biomass to energy technologies–I. Energy recovery from flue gas. *Applied Thermal Engineering*, 2014, 64(1): 213–223.
5. Klemeš J.J., ed. Handbook of Process Integration (PI): Minimisation of Energy and Water Use, Waste and Emissions. Cambridge: Woodhead/Elsevier, 2013.
6. Klemeš J.J., Arsenyeva O., Kapustenko P, Tovazhnyansky L. Compact Heat Exchangers for Energy Transfer Intensification: Low Grade Heat and Fouling Mitigation. Florida: CRC Press, 2015.
7. Redlich O., Kwong J.N. On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chemical Reviews*, 1949, 44(1): 233–244.
8. Gariev A.O., Klemeš J.J., Kusakov S.K., Tovazhnyansky L.L., Anokhin P., Kapustenko P.O., Arsenyeva O.P., Čuček L. The development of heat substation for drying waste heat utilisation. *Chemical Engineering Transactions*, 2014, 39: 1405–1410.
9. Perry's Chemical Engineers' Handbook. New York: McGraw-Hill, 2008.
10. Tovazhnyansky L.L., Kapustenko P.O., Nagorna O.G., Perevertaylenko O.Y. The simulation of multi-component mixtures condensation in plate condensers. *Heat Transfer Engineering*, 2004, 25(5): 16–22.
11. Smith R. *Chemical Process: Design and Integration*. West Sussex, UK: John Wiley & Sons, Ltd., 2005.

УДК 66.021.4

Кусаков С.К.

**УТИЛІЗАЦІЯ ТЕПЛА ВИКИДНИХ ГАЗІВ ПІСЛЯ ПРОЦЕСУ СУШІННЯ**

Застосовано методологію інтеграції теплових процесів для потоків з частковою конденсацією. Згідно методології пінч-аналізу знайдено точку пінча та мінімальну різницю температур. Визначено точку, де газову та рідку фази можна розділити для кращої рекуперації теплової енергії. Наведено приклад рекуперації тепла у процесі сушіння тютюну.

**Kusakov S.**

**UTILISATION OF WASTE HEAT FROM EXHAUST GASES OF DRYING PROCESS**

The heat integration methodology was used for heat utilization of streams with partial condensation of components. The pinch-point is identified and minimal temperatures difference determined. The point of gaseous and liquid phases split is identified too for the best heat recuperation. The case study of heat integration for tobacco drying process is presented.

**АДСОРБЦІЯ ІОНІВ Cu (II) З РІДКОЇ ФАЗИ В НЕРУХОМОМУ ШАРІ СОРБЕНТА****1. Вступ**

Забруднення стічних вод важкими металами є екологічною проблемою всесвітнього масштабу. Важкі метали класифікуються як токсичні речовини внаслідок їх біоаккумуляції у живих організмах та нездатності до біодеструкції. Перевищення ГДК важких металів спричинює проблеми зі здоров'ям у тварин, рослин та людей. Полютанти, що містять важкі метали надходять у поверхневі води внаслідок діяльності промислових підприємств. Для вилучення важких металів зі стічних вод застосовують ряд методів, наприклад, хімічні осадження, адсорбція, іонний обмін та біологічне очищення. Хоча ці методи широко застосовуються, вони мають такі обмеження, як високі технологічні витрати та утворення побічних продуктів [1,2]. Cu (II) є важливим для біосинтезу в організмі людини і добре відомий як мікроелемент для тварин і рослин, але токсичний при високих концентраціях.

Останнім часом зростає інтерес до використання цеолітів як адсорбентів для видалення важких металів зі стічних вод. Даний метод широко досліджено як альтернативний метод щодо поточних коштовних методів очищення стічних вод. [3,4].

В попередніх публікаціях представлено експериментальні дослідження адсорбції іонів важких металів у статичних умовах. Встановлено теоретичні передумови механізму сорбційного вилучення купруму та хрому з досліджуваного розчину клиноптилолітом Сокирницького родовища. Встановлено, що на селективність вилучення металів має вплив радіус атома металу та розчинність його сполук. Встановлено умови осадження сполук важких металів та побудовано діаграму складу досліджуваної двокомпонентної системи в залежності від кислотності середовища.

**Мета роботи**

Дослідити вплив різної висоти шару сорбента на вихідні криві адсорбції  $Cu^{2+}$  в апараті колонного типу з нерухомим шаром сорбента за витрати адсорбата 4 мл/хв. Розглянути та описати основні теоретичні закономірності процесу адсорбції Cu(II) у динамічних умовах.

**2. Основний матеріал**

Для досліджень застосовували цеоліт Сокирницького родовища (Са – клиноптилоліт) фракції 2–3 мм. Модельний розчин Cu (II) одержували шляхом розчинення сульфату міді ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) у дистильованій воді. Початкова концентрація розчину становила 2,030 г/л. Концентрації Cu (II) у розчинах визначали за допомогою атомно-абсорбційної спектроскопії. Використовували скляну колону діаметром 1,5 см та висотою 50 см. Відому кількість адсорбенту поміщали у колону на потрібну глибину адсорбентного шару. У нижній частині колони було поміщено 2 см скловолокна з метою запобігання витіснення заадсорбованого середовища та засмічення дренажної зони, а також скловолокно встановлювалось на верху адсорбційної колони, щоб покращити розподіл розчину по поверхні адсорбенту і підтримувати постійну витрату. Розчини з початковою концентрацією Cu (II) 0,0203 г/л подавали зверху вниз. Для отримання вихідної кривої застосовували низькі концентрації розчинів іонів металу, оскільки викиди промислових стічних вод знаходяться в цьому діапазоні [5]. Колонка працювала до тих пір, поки концентрація іонів металів у стічних водах досягла приблизно 2,03 мг/л.

Вплив висоти шару сорбента на вихідну криву. Адсорбція важких металів металів у колонці з нерухомим шаром значною мірою залежить від кількості адсорбенту в реакторі. По мірі збільшення висоти шару сорбента, відбувалося збільшення відповідно обсягу розчину, що підлягав очищенню і кількості вилучених іонів купруму та хрому.

Зі збільшенням висоти шару сорбента з 2 до 7 см нахил S-подібної кривої зменшився, оскільки висота шару збільшилася, що вказує на те, що вихідна крива стає крутішою, коли висота шару сорбента зменшується. Видно, що час проскоку ( $t_p$ ) і час захисної дії сорбента ( $t_{z,d}$ ) збільшується зі збільшенням висоти шару сорбента. На рисунку 1 показані вихідні криві, отримані за різних висот шару сорбента (2, 5 і 7 см) з постійною концентрацією впливом 2,03г/л і витратою 4 мл/хв.



Обговорення результатів

Для математичного вираження залежності між концентрацією іонів купруму та хрому та часом сорбції за певної швидкості пропускання розчину через колонку нами використано модель Томаса (1), яка є найбільш простою і зручною. Рівняння вихідної кривої для шару малої висоти описується наступним виразом:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - ae^{-\lambda Fo}, \quad (1)$$

де  $\lambda$  – константа моделі, 1/с;  $a$  – коефіцієнт пропорційності;  $Fo = \frac{D^*t}{R^2}$  – критерій Фур'є;  $D^*$  – коефіцієнт внутрішньої дифузії іонів важких металів у зерні адсорбенту, м<sup>2</sup>/с;  $R$  – радіус зерна адсорбенту, м;  $t$  – час, с.

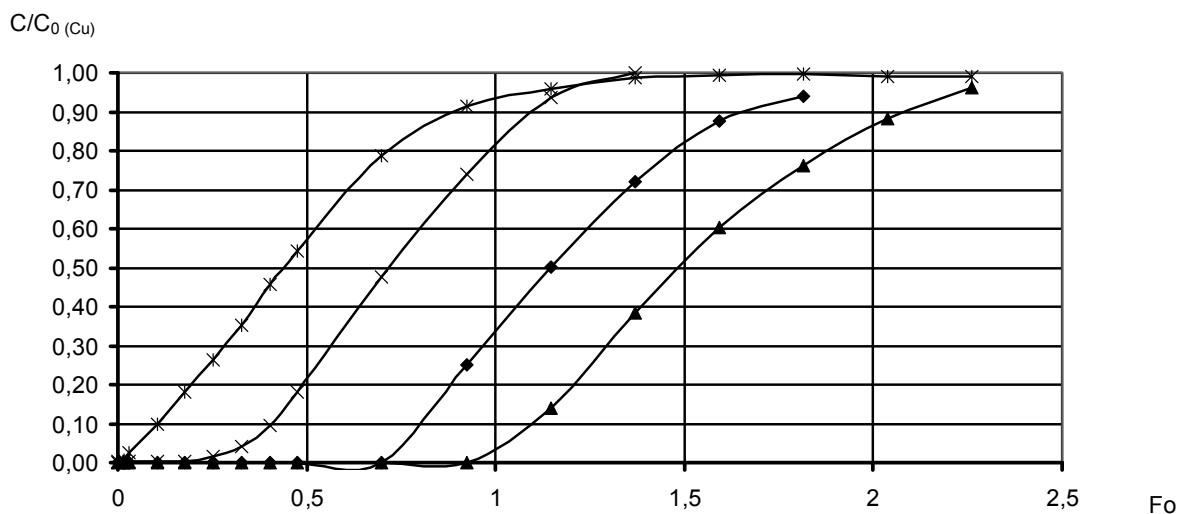


Рисунок 1 – Вплив різної висоти шару сорбента на вихідні криві адсорбції Cu<sup>2+</sup> в апараті колонного типу з нерухомим шаром сорбента за витрати адсорбата 4 мл/хв

\* – 1 см; x – 2 см; ◆ – 5 см; ▲ – 7 см; — – дані розрахунків згідно моделі (1) для 1 см

Таблиця 1 – Константи процесу адсорбції Cu (II) на цеоліті (C<sub>0</sub> = 2,030 г/л, витрата = 4 мл/хв)

Висота шару сорбента (см)	a* Cu (мг/г)	tn Cu(хв)	t <sub>з.д.</sub> (хв)
2	8.93E+01	20	80
5	9.91E+01	43	120
7	9.49E+01	62	145

Значення величин  $\frac{C}{C_0}$  для інших довжин шару  $Z$  одержується на основі перетворень Лапласа, згідно яких деяка функція  $N$ , що відповідає концентрації, змінюється згідно залежності [2]. Залежністю (1) можемо описати вихідну криву для висоти шару адсорбенту  $Z=2$ см.

$$N_n'' = \frac{1}{p} (pN^1)''^n, \quad (2)$$

де

$$N^1 = \frac{\lambda}{p(\lambda + p)}; \quad N'' = \frac{\lambda''}{p(\lambda + p)''^n},$$

$p$  – параметр Лапласа.

Перехід до оригіналу функції виконується на основі таблиць переходу від зображення до оригіналу. Оригінал наближеного рішення має вид

$$\left(\frac{C}{C_0}\right)_n = 1 - \left[ \lambda F_0 + \frac{(\lambda F_0)^2}{2!} + \dots + \frac{(\lambda F_0)^{n-1}}{(n-1)!} \right] e^{-\lambda F_0}, \quad (3)$$

де  $n$  – цілі довжини шару  $n = 2, 3 \dots$

$$\begin{aligned} Z_2 &= nZ_1, \\ f(t) &= 1 - ae^{-\lambda F_0} + a; \\ \frac{x''}{x'} &= 2; \quad f_2 = 1 - e^{-\lambda F_0} (1 + \lambda F_0) + a; \\ \frac{x'''}{x'} &= n; \quad f_n = 1 - e^{-\lambda F_0} \left( 1 + \lambda F_0 + \dots + \frac{(\lambda F_0)^{n-1}}{(n-1)!} \right) + a. \end{aligned} \quad (4)$$

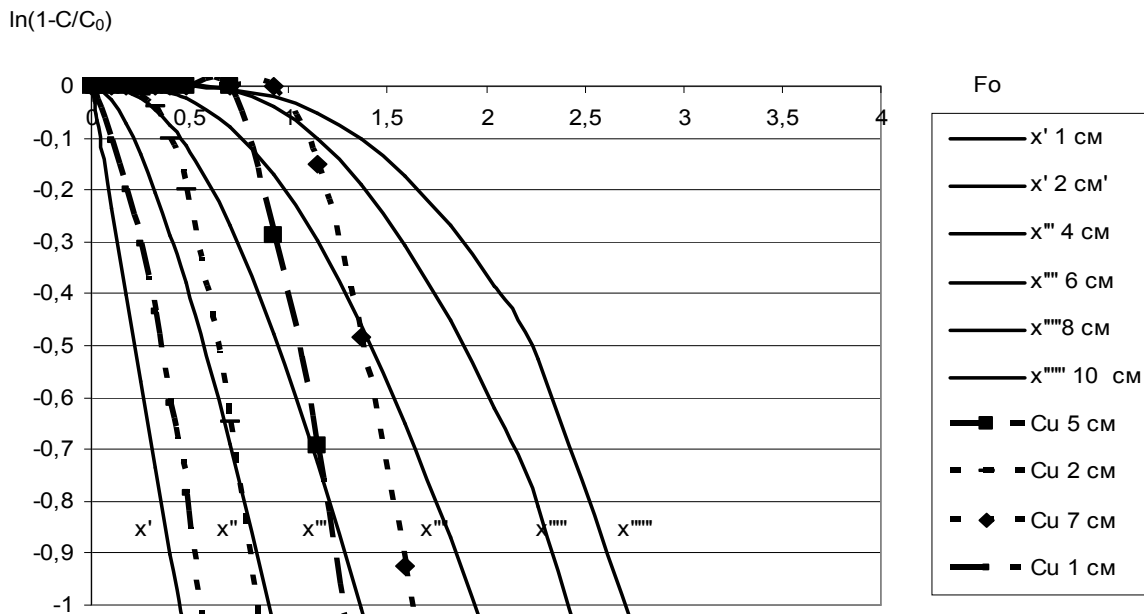


Рисунок 2 – Порівняння теоретичних вихідних кривих адсорбції з експериментальними результатами в логарифмічних координатах для  $\text{Cu}^{2+}$

На рис. 2 представлено порівняння експериментальних та теоретичних даних, розрахованих за моделлю (4). Константа моделі  $\lambda = 2,4036, 1/c$ .

Аналізуючи експериментальні дані бачимо, що в початкові моменти часу експериментальні та теоретичні криві збігаються, проте внаслідок значної пористості зернистого шару (0,3) розчин швидко фільтрується через шар сорбента і період захисної дії сорбента майже рівний часу проскоку. Даний процес описується моделлю ідеального витіснення.

### Висновки

Досліджено елементний склад поверхні сорбенту рентгено-флюоресцентним методом після поглинання важких металів з двокомпонентної системи, що містить іони  $\text{Cu}^{2+}$ . Теоретично обґрунтовано механізм сорбційного вилучення купруму з модельного розчину. Встановлено, що на селективність вилучення металів має вплив радіус елемента та розчинність його гідроксидів. Розраховано умови осадження іонів  $\text{Cu}^{2+}$  та побудовано логарифмічну діаграму складу двокомпонентної системи в залежності від рН.

Література

1. Kuliyeva, T.Z. Natural zeolite – clinoptilolite identification [Текст] / T.Z. Kuliyeva, N.N Lebedeva, V.I. Orbuh, Ch. A. Sultanov // Fizika. – 2009. – №3. – P. 43–45.
2. Сабадаш, В.В. Експериментальне визначення кінетичних коефіцієнтів міграції мінеральних речовин за профілем ґрунту/ В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький, Л.О. Венгер // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” Хімія, технологія речовин та їх застосування №667.–2010.– С. 299–303.
3. Гумницький Я.М., Сабадаш В.В., Венгер Л.О. Дослідження міграції мінеральних речовин у ґрунтового середовищі за постійної концентрації /Я.М. Гумницький, В.В. Сабадаш, Л.О. Венгер // Вісник НУ “Львівська політехніка” Хімія, технологія речовин та їх застосування № 644. – 2009 р.– С.192–195.
4. Гивлюд А.М. Проблема очищення стічних вод молокопереробних підприємств/А.М. Гивлюд, В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький // Наукові праці ОНАХТ. – 2016. – Т.80, № 1. – С. 126–131.
5. Фролов Ю.Г. Курс колоїдної хімії. Поверхневі явища і дисперсні системи. – К.: Вища школа – 1988. – 464 с.
6. Сидорчук О.В. Сорбція іонів купруму із водних розчинів природним кліноптилолітом / О.В. Сидорчук, Я.М. Гумницький // Вісник Львівського державного університету безпеки життєдіяльності. – 2013. – № 7. – С. 235–241.

УДК 644. 356

Сабадаш В.В., Гумницький Я.М.

**АДСОРБЦІЯ ІОНОВ  $\text{Cu}$  (II) ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ СОРБЕНТА**

Исследовано адсорбцию  $\text{Cu}$  (II) с жидкой фазы естественным цеолитом в адсорбционной колонке с неподвижным слоем сорбента. Оценено влияние выбранных рабочих параметров, таких как скорость потока и высота слоя сорбента на степень извлечения тяжелых металлов. Данные выходных кривых хорошо вписываются во время защитного действия слоя сорбента и моделей Томаса с высоким коэффициентом корреляции,  $R^2 = 91$ . Результаты показали, что цеолиты могут быть эффективными адсорбентами для извлечения  $\text{Cu}$  (II) из сточных вод.

Sabadash V.V., Gumnitsky Ja.M.

**ADSORPTION OF  $\text{Cu}$  (II) IONS FROM AQUEOUS MEDIUM IN FIXED-BED COLUMN**

The adsorption of Copper (II) from aqueous solution by natural zeolite was investigated in fixedbed column. The effects of selected operating parameters such as flow rate and bed depth were evaluated. The breakthrough data fitted well to Bed Depth Service Time (BDST) and Thomas models with high correlation coefficient,  $R^2=0,91$ . The results showed that zeolitei can be an effective adsorbent for Copper (II) removal.

**ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ПРОЦЕСУ ПЕРІОДИЧНОГО РОЗЧИНЕННЯ ПОЛІДИСПЕРСНИХ ЧАСТИНОК БЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ ПІД ЧАС ПНЕВМАТИЧНОГО ПЕРЕМІШУВАННЯ**

**Вступ, аналіз публікацій та актуальність проблеми.** Розчинення належить до одного із найпоширеніших масообмінних процесів, які широко застосовуються у різних галузях промисловості. Відомо, що дослідження процесу розчинення ґрунтовно досліджено, в основному, для одинарних частинок кулястої форми [1]. Розчинення є дифузійним процесом, для якого є характерною залежність коефіцієнта масовіддачі від інтенсивності перемішування. Нестационарні процеси, які відбуваються під час розчинення одинарних частинок та їх вплив на визначення коефіцієнта масовіддачі подано у [2]. Розчинення твердих речовин у промисловості реалізується різними методами: в апараті з механічним чи пневматичним перемішуванням, в апаратах із псевдозрідженим шаром зернистого матеріалу, у шнекових апаратах та апаратах з рухомих та нерухомих шаром твердої фази [2]. Основна увага під час дослідження розчинення одинарних частинок приділялася визначенню коефіцієнта масовіддачі експериментально та узагальнення дослідних даних у вигляді безрозмірних комплексів. Зокрема, розчинення одинарних частинок бензойної кислоти кулястої форми описано також у праці Гарнера та Гофмана [3]. Відомий спосіб інтенсифікації реакційних та масообмінних процесів у гетерогенних системах, реалізований в апараті для розчинення твердих частинок у рідині, в якому рідина, що несе тверді частинки, рухається по трубі, що має змінний переріз по всій довжині. При русі у такій трубі рідина постійно змінює швидкість – то прискорюючись, то сповільнюючись, завдяки чому збільшується коефіцієнт масовіддачі через створення додаткової швидкості відносного руху фаз [4]. Проте, недоліком такого способу є великі габарити установки, втрата напору у змінних перерізах, а також можлива ерозія стінок труби та забруднення розчину матеріалом з якого виготовлений апарат. У цих роботах обґрунтовуються різні механізми розчинення, зокрема: дифузійний, кінетичний, перехідний [5]. Відомо, що розчинення бензойної кислоти відбувається, в основному, у дифузійній області. У роботі [6] дослідні дані щодо коефіцієнта масовіддачі порівняно з теоретичним коефіцієнтом, визначеним на основі теорії ізотропної турбулентності, та показано змогу застосування даного методу для теоретичного визначення коефіцієнта масовіддачі. Дослідженню розчинення одинарних частинок та розчинення у стаціонарного шарі приділено чимало уваги різними дослідниками у в роботах [7–8].

Основним недоліком процесу розчинення при пневматичному перемішуванні є утворення піни, що супроводжується винесенням твердих частинок матеріалу за межі зони інтенсивного масообміну і, тим самим, збільшуючи тривалість процесу розчинення. Експериментально встановлено, що зі збільшенням витрати повітря скорочується тривалість процесу розчинення. Проте, із підвищенням витрати повітря вище 4,5 м<sup>3</sup>/год суттєво зростає висота піни, у якій залежить приблизно 80% твердих частинок, що негативно впливає на інтенсивність розчинення.

Проблема винесення твердих частинок за межі зони інтенсивного масообміну в промисловості вирішується різнорізними засобами, наприклад, використанням ультразвуку, брандспойтів для розбивання піни, додавання різного роду поверхнево активних речовин, які зменшують поверхневий натяг рідини. Будь які піногасники, що вводяться у розчин, погіршують якість розчинюваної бензойної кислоти. Вибір процесу розчинення при пневматичному перемішуванні зумовлений рядом переваг, порівняно з іншими методами. У апаратах з пневматичним перемішуванням спрощена внутрішня конструкція, оскільки у них відсутні перемішувачі пристрої, які піддаються впливу механічної та хімічної ерозій. Разом з тим, продукти ерозії та корозії перемішувачів додатково забруднюють цільовий продукт розчинення. До переваг використання пневматичного перемішування відноситься рівномірний та інтенсивний масообмін між твердою фазою та рідиною. Тому, вивчення і встановлення закономірностей процесу розчинення полідисперсних сумішей під час пневматичного перемішування є актуальним завданням.

**Метою роботи** було дослідження особливостей процесу розчинення полідисперсних частинок бензойної кислоти у воді під час пневматичного перемішування та визначення залежності зміни густини розчину від концентрації бензойної кислоти.

**Матеріали та методики проведення експериментальних досліджень.** Об'єктом досліджень була полідисперсна бензойна кислота С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>СООН (ГОСТ 10521-78), яка широко використовується у різних галузях промисловості, зокрема фармацевтиці, харчовій та хімічній промисловостях.

Для математичного опису процесу розчинення полідисперсної бензойної кислоти необхідно визначити її основні фізико-механічні характеристики (гранулометричний склад та усереднений діаметр частинок). Усереднений розмір частинок визначали послідовно методами ситового та мікроскопічного аналізів. Полідисперсна бензойна кислота масою 6 кг просіювалась крізь стандартний набір сит, згідно із методикою, наведеною у [9]. Внаслідок цього, отримали 5 фракцій. Результат ситового аналізу наведено у таблиці 1 та на гістограмі (рис. 1).

Із кожної фракції відбирали 60 частинок, які розділили на три проби. Далі, мікроскопічним аналізом, згідно із методикою, наведеною у [10], визначали три розміри у взаємно перпендикулярних напрямках і розраховували усереднений діаметр частинок для кожної проби, згідно залежності (1). Усереднений діаметр кожної фракції розраховували, як середнє арифметичне з трьох проб, а усереднений діаметр полідисперсної суміші (всіх фракцій) визначали із залежності (2). Дані мікроскопічного аналізу подані у таблиці 1.

Таблиця 1 – Результати мікроскопічного аналізу частинок Бензойної кислоти

Розмір фракції, $d \cdot 10^{-3}$ м	$d_{fp} \cdot 10^{-3}$ м	$a \cdot 10^{-3}$ м	$b \cdot 10^{-3}$ м	$h \cdot 10^{-3}$ м	Відсотковий вміст, $x_i$ , %	Усереднений діаметр, $\bar{d}_c \cdot 10^{-3}$ м
0,16–0,315	0,176	0,29	0,21	0,09	1,67	0,776
0,315–0,63	0,338	0,64	0,49	0,13	13,45	
0,63–1,25	0,666	1,24	1,01	0,24	53,94	
1,25–2,5	1,116	2,39	2,03	0,29	25,22	
2,5–5	1,753	4,46	3,83	0,32	4,35	

Усереднений  $\bar{d}_{fp}$  діаметр визначали для кожної із фракцій, а також загальний усереднений  $\bar{d}_c$  діаметр, для усього дисперсного матеріалу із залежностей [1–2]:

$$\bar{d}_{fp} = \sum_{i=1}^3 \frac{\sqrt[3]{a_i \cdot b_i \cdot h_i}}{N}, \quad (1)$$

де  $a_i, b_i, h_i$  – розміри частинок,  $\cdot 10^{-3}$  м;  $N$  – кількість частинок фракцій у пробі;  $i$  – кількість проб ( $i = 3$ ).

$$\bar{d}_{fp} = \sum_{i=1}^n \frac{d_i \cdot x_i}{x_i}, \quad (2)$$

де  $x_i$  – відсотковий вміст кожної фракції, %;  $d_i$  – усереднений діаметр кожної із фракцій,  $\cdot 10^{-3}$  м;  $n$  – кількість фракцій ( $n = 5$ ).

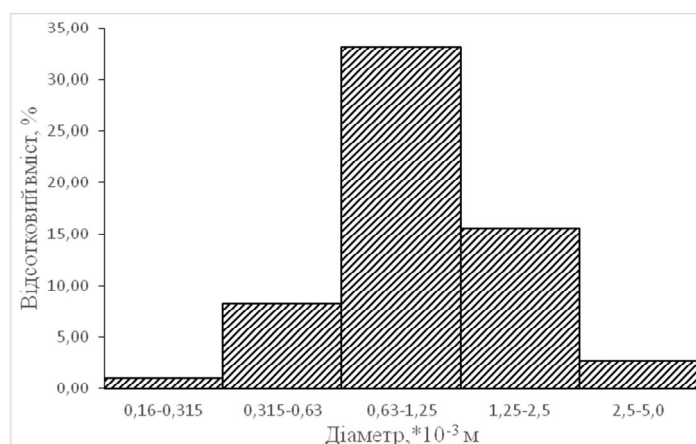


Рисунок 1 – Результати ситового аналізу бензойної кислоти

Експерименти щодо встановлення закономірностей розчинення полідисперсних частинок бензойної кислоти проводили в апараті з пневматичним перемішуванням (рис. 2). Для здійснення процесу апарат

для пневматичного перемішування заповнювали дистильованою водою. Вмикали компресор і, виставивши регулятором необхідне значення витрати повітря, засипали наважку бензойної кислоти, одночасно із увімкненням секундоміру.

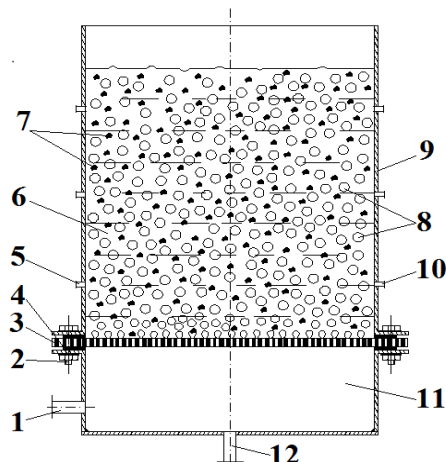


Рисунок 2 – Схема апарату для пневматичного перемішування  
 1 – вхід (подача) повітря; 2 – болт кріплення; 3 – перфорована перегородка; 4 – отвір,  $d=1 \cdot 10^{-3}$  м;  
 5, 10 – пробовідбірники; 6 – рідка фаза; 7 – тверда фаза; 8 – бульбашки повітря; 9 – корпус апарату;  
 11 – повітряна подушка (камера); 12 – зливний патрубок конденсату

Розчинення проводили до досягнення концентрації насичення, яка за даної температури ( $t = 15,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) для  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  становила  $C_{\text{нас}} = 2,63 \text{ кг/м}^3$  (г/л). Об'єм розчину становив  $V = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  (л). Маса наважки бензойної кислоти (БК) у дослідах становила  $m = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ . Експериментальним шляхом встановлено, що оптимальна витрата повітря лежить в межах  $2,5\text{--}3,0 \text{ м}^3/\text{год}$ .

Для визначення кінетики розчинення Бензойної кислоти через рівні проміжки часу ( $\Delta\tau = 10 \text{ хв.}$  – до завершення процесу розчинення), відбирали по  $V = 5 \text{ мл}$  розчину через пробовідбірники 5, 10 (рис. 2). Середня тривалість розчинення до концентрації насичення ( $C_n^{16^\circ\text{C}} = 2,6 \text{ кг/м}^3$  (г/л)), за даних умов, становила  $\tau = 200 \text{ хв}$  ( $\tau \cdot 60 \text{ с}$ ).

Вміст розчиненої кислоти  $C_m$  визначали згідно стандартних методик за допомогою спектрофотометра Sperecord m40, а на основі обчислених даних будували залежність зміни концентрації бензойної кислоти у розчині від часу  $C = f(\tau)$ , яка представлена на рис. 3.

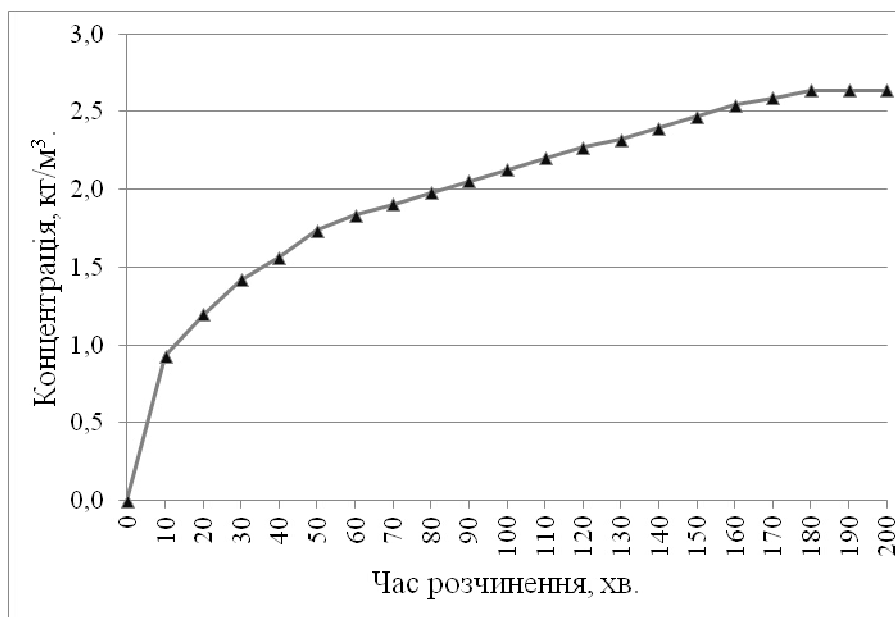


Рисунок 3 – Залежність зміни концентрації бензойної кислоти від тривалості процесу розчинення

Залежність зміни густини розчину від концентрації бензойної кислоти досліджували за стандартними методиками. За допомогою спектрофотометра знаходили його відповідну концентрацію. Отримані дані наведені у таблиці 2.

Таблиця 2 – Залежність зміни густини розчину від концентрації  $C_{20}H_{14}O_4$

$m_1 \cdot 10^{-3}$ , кг	21,22	21,21	21,13	21,82	21,58	21,68	21,47
$m_2 \cdot 10^{-3}$ , кг	26,23	26,23	26,17	26,87	26,64	26,75	26,56
$\Delta m \cdot 10^{-3}$ , кг	5,01	5,02	5,04	5,05	5,06	5,07	5,09
$C$ , кг/м <sup>3</sup>	1,588	1,978	2,125	2,174	2,247	2,296	2,394
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	1,002	1,004	1,008	1,010	1,012	1,014	1,018
$\tau \cdot 60$ , с	15	30	45	60	75	90	105

На основі даних таблиці побудували графік залежності зміни густини розчину від його концентрації (рис. 4).

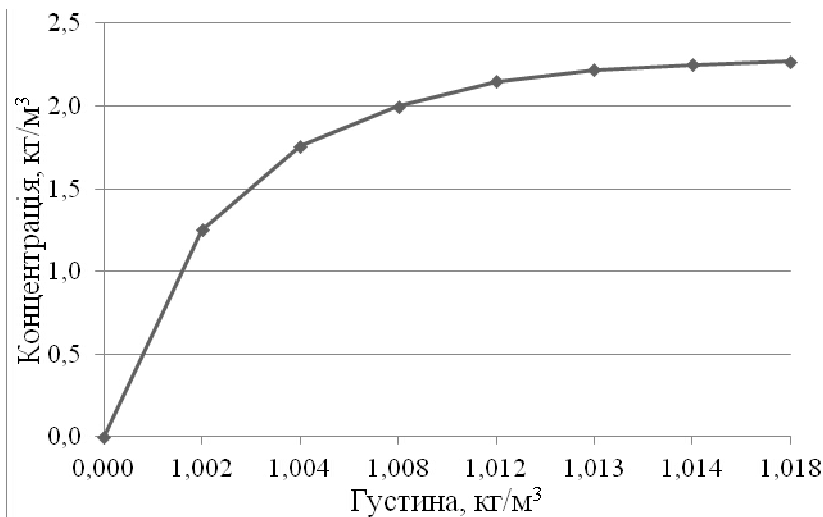


Рисунок 4 – Залежність зміни густини розчину від концентрації Бензойної кислоти

**Висновки.** Проаналізовано переваги процесу розчинення під час пневматичного перемішування розчину. Експериментально досліджено розчинення полідисперсних частинок Бензойної кислоти в апараті з пневматичним перемішуванням. Наведені дані ситового та мікроскопічного аналізів Бензойної кислоти у таблиці 1 та на гістограмі (рис. 1). Розраховано усереднений діаметр частинок полідисперсного матеріалу:  $\bar{d}_v = 0,776 \cdot 10^{-3}$  м. На рис. 2 зображено схему апарату для пневматичного перемішування. Проаналізовано залежність масової концентрації розчиненої речовини від тривалості процесу і побудовано графічну залежність (рис. 3). Досліджено зміну густини розчину від зміни концентрації бензойної кислоти та побудовано графік цієї залежності (рис. 4), а дослідні дані наведено у таблиці 2. Визначено середню тривалість процесу за даних умов, яка становить  $\tau = 200$  хв.

#### Література

1. Гумницький Я.М. Розчинення твердих тіл у трифазній системі, утвореній вакуумуванням / Я.М. Гумницький, Д.М. Симақ, О.А. Нагурський // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – 2015, – № 47 (1). – с. 130–133.
2. Бабенко Ю.И. Влияние нестационарных эффектов на скорость растворения одиночной частицы / Ю.И. Бабенко, Е.В Иванов // Теор. основы хим. Технологии. – 2013. – Т. 47, № 6. – С. 624–629.
3. Garner, F.H. The transition from free to forced convection in mass transfer from solid spheres / F.H. Garner, J.M. Hoffman // AIChE Journal – 1960. – Volume 6, Issue 4., P. 579–584.

4. Аксельруд Г.А. Массообмен в системе твердое тело – жидкость / Г.А. Аксельруд // Львов: “Изд-во Львовск. ун-та” – 1970. – С. 155.
5. Куликов Б.А. Кинетический анализ механизма растворения твердых веществ в жидкостях / Б.А. Куликов, Е.Б. Лось, Н.В. Куликова // Восточно-Европейский журнал передовых технологий – 2005.– Т. 13.– С. 15–17.
6. Symak D. Analysis of dissolution kinetics based on the lokal isotropic turbulence theory / D. Symak, V. Atamaniuk, Ya. Gumnitsky // Chemistry & Chemical Technology. – 2015.– Vol. 9, N4. – P. 493–497.
7. Мелихов И.В. Растворение полидисперсной твердой фазы в плотном слое / И.В. Мелихов, Б.М. Долгоносков, Г.Г. Еленин, Н.В. Соснин // Теор. основы хим. Технологии – 1989.– Т. 23, №1.– С. 101–104.
8. Симак Д.М. Нестационарный процес розчинення шару зернистого матеріалу / Д.М. Симак, О.В. Люта // Хімія, технологія речовин та їх застосування – Л. : Вид-во Нац. ун-ту “Львів. Політехніка”, №812, 2015. – С. 308–312.
9. Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пилей и измельченных материалов.– 3-ие изд. / П.А. Коузов.– Л.: Химия, 1987.– С. 264.
10. Градус Л.Я. Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии / Л.Я. Градус. – М.: Химия, 1979.– с. 232.

УДК 66.061

Данилюк О.М., Атаманюк В.М., Гумницький Я.М., Бачик М.Д.

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПЕРИОДИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ ВО ВРЕМЯ ПНЕВМАТИЧЕСКОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ**

В статье исследованы особенности процесса растворения полидисперсных частиц бензойной кислоты в условиях пневматического перемешивания. Описаны методики проведения экспериментов. Также приведены данные ситового и микроскопического анализов бензойной кислоты. Определены усредненный диаметр частицы. Приведена схема аппарата для пневматического перемешивания. Проанализирована зависимость массовой концентрации растворенного вещества от продолжительности процесса и построен график. Исследовано изменение плотности раствора, изменение концентрации в нем бензойной кислоты и построена графическую зависимость. Рассмотрено влияние побочных эффектов пенообразования на процесс растворения. Определена средняя продолжительность процесса при данных условиях. Экспериментально установлено, что с увеличением расхода воздуха сокращается продолжительность процесса растворения. Проанализированы преимущества процесса растворения при пневматическом перемешивании раствора.

Danyliuk O.M., Atamanyuk V.M., Gumnitsky Ya.M., Bachyk M.D.

### **INVESTIGATION OF THE REGULARITIES OF THE PROCESS OF PERIODIC DISSOLUTION OF THE POLYDISPERSE PARTICLES OF BENZOIC ACID DURING THE PNEUMATIC MIXING**

This article investigates the features of the process of dissolution of polydispersed benzoic acid particles under conditions of pneumatic mixing. The technique of conducting experiments is described. The data of sieve and microscopic analyzes of benzoic acid are given. There is also determined the averaged particle diameter. There is given the scheme of the machine for pneumatic mixing. The dependence of the mass concentration of the dissolved substance on the duration of the process and the plot is constructed. The change in the density of the solution from the change in the concentration of benzoic acid in it and graphic dependence is constructed. The influence of the side effect of foam formation on the dissolution process is considered. The average duration of the process in the given conditions is determined. It has been experimentally established that with increasing air flow, the duration of the dissolution process is reduced. The advantages of the dissolution process during the pneumatic mixing of the solution are analyzed.



**ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС В ПОДОГРЕВАЕМОЙ СНИЗУ СВОБОДНОЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ КОНВЕКТИВНОЙ ЯЧЕЙКЕ С КОСИНУСОИДАЛЬНЫМ ПРОФИЛЕМ ДНА**

**Введение.** Процессы конвективного теплопереноса в слоях подогреваемой снизу или охлаждаемой сверху вязкой, несжимаемой жидкости исследуются на протяжении более сотни лет. Предметом исследования являются возникающие в процессе нагрева жидкости конвективные упорядоченные структуры в виде двумерных валов и полигональных трехмерных ячеек, в том числе ячеек Рэлея–Бенара [1, 2], квазидвумерных валиковых структур или конвективных текстур. В обзоре [3] указанные структуры достаточно хорошо описаны и изучены. Здесь дано описание различных подходов к экспериментальному и теоретическому изучению проблемы, систематизированы основные типы структур и режимов тепловой конвекции, рассмотрены различные реализации масштабирования течений. Однако, не смотря на достаточно обширный и проработанный материал по конвективному теплопереносу, вне рамок исследования остались неисследованными такие структуры, как цилиндрические конвективные ячейки. Такие ячейки впервые, без придания им физической трактовки, аналитически описаны в работах [4] и монографии [5]. Позже, в работах [6, 7] было выполнено как экспериментальное, так и теоретическое исследование теплофизических свойств цилиндрической конвективной ячейки в слое подогреваемой снизу вязкой, несжимаемой жидкости. На основании этих исследований было предложено рассматривать цилиндрическую конвективную ячейку как элементарную, из большого количества которых, в результате плотной упаковки, создаются пространственно-периодические структуры типа ячеек Бенара. Таким образом, предложенная элементарная конвективная ячейка позволила объяснить существующее геометрическое подобие свободных ячеек начиная от лабораторных условий [8], и заканчивая супергранулами на Солнце [9]. Приведенное выше описание цилиндрической свободной конвективной ячейки применимо для случая слоя жидкости с плоскими границами. Для конвективной ячейки с неплоским дном будут наблюдаться другие пространственные распределения конвективных потоков. Например, в водоемах с полу-сферическим дном распределение потоков вблизи твердого дна отражают его геометрию [10], что вполне объяснимо требованием выполнения граничных условий: равенством скорости на неподвижной твердой границе нулю [11]. При этом, в качестве базовых функций, на наш взгляд, следует использовать аналитические решения стационарной линейной задачи Рэлея в случае свободных [1–3] граничных условий.

В настоящей работе рассмотрена задача о конвективном теплопереносе в подогреваемой снизу цилиндрической элементарной конвективной ячейки с косинусоидально углубленным дном и свободными граничными условиями.

**Схема элементарной ячейки с косинусоидальным углублением.** Для описания строения элементарной конвективной ячейки с неплоским профилем дна рассмотрим расположенную в бесконечном вдоль осей  $x$  и  $y$  слое вязкой, несжимаемой жидкости толщиной  $h$  цилиндрическую конвективную ячейку нижней границей, описываемой поверхностью вращения с образующей:

$$z = -\left(\cos\left(\pi r R_c^{-1}\right) + 1\right) \Delta h / 2, \tag{1}$$

которая имеет общую ось с цилиндрической ячейкой. Здесь  $R_c$  – радиус цилиндрической элементарной конвективной ячейки,  $\Delta h$  – наибольшее отклонение неплоской нижней границы ячейки. Ось  $z$  направлена вверх, перпендикулярно границам слоя  $z = 0$  и  $z = h$  (см. рис. 1).

Распределение температуры по толщине слоя  $T_0(z)$  полагаем линейной функцией от координаты  $z$ . Температура нижней границы такой ячейки больше температуры верхней:  $T_0(0)=T_2$ ,  $T_0(h)=T_1$ , ( $T_2>T_1$ ), а температура нижней точки границы равна  $T_0(-\Delta h) \equiv T_3 = T_2 + \Delta T_{bot}$  ( $\Delta T_{bot} > 0$ ). В отсутствие возмущений линейная зависимость температуры от координаты  $z$  дает следующие значения ее градиентов:

$$\bar{\nabla} T_0(z) = -\frac{\Theta}{h} \bar{e}_z \quad (0 \leq z \leq h), \quad \bar{\nabla} T_0(z) = -\frac{\Delta T_{cone}}{\Delta h} \bar{e}_z \quad (-\Delta h \leq z \leq 0), \tag{2}$$

где  $\Theta=T_2-T_1$  – разность температур между нижней и верхней плоскостями,  $\bar{e}_z$  – единичный вектор, направленный вдоль оси  $z$ ,  $\Delta T_{bot}=\Theta\Delta h/h$ .

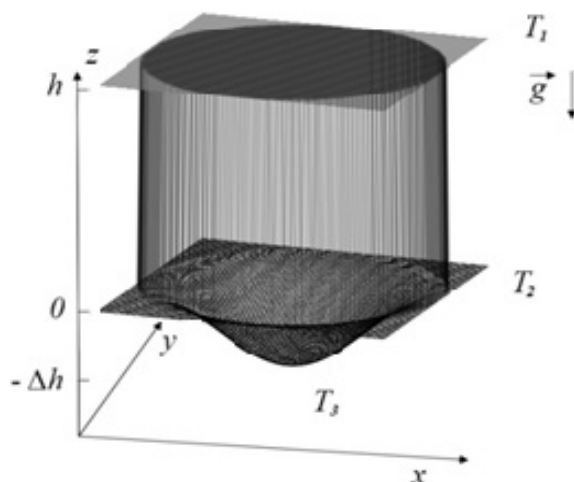


Рисунок 1 – Схема расположения цилиндрической элементарной конвективной ячейки радиусом  $R_c$  в слое вязкой, несжимаемой жидкости толщиной  $h$  с косинусоидальным профилем дна

**Пространственное распределение конвективного массопереноса в ячейке с косинусоидальным профилем дна.** Линии Стокса  $\Psi_{1s,2s}(r,z)$  цилиндрической ячейки с неплоским профилем дна и свободными граничными условиями, согласно эффекту Фудзивары, аналогично рассмотренной ранее задачи для ЭКЯ с коническим профилем дна, будет определяться суперпозицией функций Стокса двух вихрей. Один вихрь описывает в цилиндрической ячейке с плоскими, свободными границами, второй – в цилиндрической ячейке с неплоским профилем дна и свободными границами:

$$\psi_{1s,2s}(r,z) = A_0 \left( 1 - \vartheta_{1s,2s} \left( z \frac{1 + \Delta h}{\Delta h}, r \right) \right) \psi_0(r, z \Delta h), \quad (4)$$

где  $\psi_0(r,z) = r \frac{R_c}{\sigma_{1,1}} \sin\left(\frac{\pi}{\Delta h} z\right) J_1\left(\frac{\sigma_{1,1}}{R_c} r\right)$ ,  $\sigma_{1,1}$  – первый нуль функции Бесселя первого порядка первого рода,  $\vartheta_{1s}(r,z) = J_0(\sigma_{0,1}(z/\Delta h - (\cos(\pi r/R_c) - 1/2)))$  и  $\vartheta_{2s}(r,z) = \cos((z/\Delta h - (\cos(\pi r/R_c) - 1/2))\pi/2)$  – модельные функции, обеспечивающие свободные граничные условия на дне ячейки с неплоским профилем дна.

На рис. 2 приведены линии Стокса для свободной цилиндрической элементарной конвективной ячейке с косинусоидально углубленным дном с максимальной глубиной  $\Delta h = 1/3$  в результате использования эффекта Фудзивары (наложения двух вихрей в ячейке) [12].

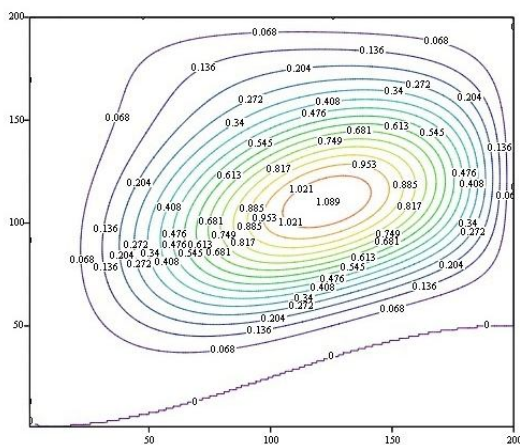


Рисунок 2 – Распределение линий Стокса в свободной цилиндрической элементарной конвективной ячейке с косинусоидальным углубленным профилем дна с максимальной глубиной  $\Delta h = 1/3$  для модельной функции  $\vartheta_{1s}(r,z)$

Расчеты показывают, что для модельных функций  $\vartheta_{1s}(r,z)$  и  $\vartheta_{2s}(r,z)$  линии Стокса представляют собой концентрически расположенные гладкие замкнутые линии, форма которых отражает искривленный косинусоидальный профиль дна. Такой вид линий Стокса указывает на формирование в ячейке со свободными граничными условиями конвективного потока в виде одного вихря.

**Выводы.** Таким образом, в работе исследована тепловая конвекция вязкой несжимаемой жидкости в цилиндрической элементарной конвективной ячейке с косинусоидально углубленным дном и свободными граничными условиями. Построены линии Стокса распределения линий тока в цилиндрической элементарной конвективной ячейке с косинусоидальным дном глубиной  $\Delta h=1/3$  со свободными граничными условиями на верхней  $z = 1$  и нижних, неплоских границах. С использованием эффекта Фудзивары получены модельные распределения линий тока Стокса и возмущенной температуры в цилиндрической элементарной конвективной ячейке с косинусоидально углубленным дном и свободными граничными условиями.

#### Литература

1. Strutt J. W. (Lord Rayleigh). On convection currents in a horizontal layer of fluid when the higher temperature is on the under side // *Phil. Mag.* – 1916. – Vol. 32. – P. 529–546.
2. Gershuni G.Z. Convective stability of incompressible fluid / G.Z. Gershuni, E.M. Zhuxovickij. – M: Science, 1972. – 393 p.
3. Getling A.V. Formation of spatial structures of Rayleigh-Benard convection / A. V. Getling // *UFN.* – 1991. – Vol. 161. – Issue.9. – P. 1–80.
4. Zierep J. Über rotationssymmetrische Zellularkonvektionsströmungen / J. Zierep // *Z. Agev. Mah. Mech.* – 1958. – Bd. 39, № 7/8. – P. 329–333.
5. Koschmieder E. L. Bénard Cells and Taylor Vortices. Monographs on Mechanics / E.L. Koschmieder. – Cambridge: Cambridge University Press, 1993. – 350 p.
6. Бозбей Л.С. Элементарная конвективная ячейка в слое несжимаемой, вязкой жидкости / Бозбей Л.С. // Конференция молодых ученых и специалистов ИПМаш НАН Украины, ноябрь 2013 г.: тезисы докл. – Х., 2013. – С. 29.
7. Bozbiei L.S. Elementary convective cell in incompressible viscous fluid and its physical Properties / L.S. Bozbiei, A.O. Kostikov, V.I. Tkachenko // *Mode Conversion, Coherent Structures and Turbulence: international conference MSS-14, 2014: Space Research Institute.* – М., 2014. – P. 322–327.
8. Бозбей Л.С. Разрушение ячеек Бенара при локальных нарушениях теплового равновесия и их формирование над ячейками Бенара / Л.С. Бозбей, Б.В. Борц, А.О. Костиков, В.И. Ткаченко // *ИТЭ.* – 2016. – №3. – С. 67–79.
9. Патент №114986 Україна, МПК UA 114986 C2 / Катодний витрачуваний електрод для вакуумно-дугового переплаву // Бозбей Л.С., Борц Б.В., Ткаченко В.І.; власник Національний науковий центр “Харківський фізико-технічний інститут”; заяв. 30.05.2016; публ. 28.08.2017, Бюл. №16.
10. Бозбей Л.С. Примітні явища природи: комірки Бенара з вільними межами [Текст] / Л.С. Бозбей, Б.В. Борц, В.І. Ткаченко // *Методичні вказівки до курсу «Ресурсозберігаючі та екологічно чисті технології».* – Х.: ХНУ ім. В.Н. Каразіна. – 2016. – 32 с.
11. Винников С.Д. Гидрофизика: учебник для вузов / С.Д. Винников, Б.В. Проскуряков. – Л.: Гидрометеоиздат, 1988. – 248 с.
12. Fujiwhara S. The natural tendency towards symmetry of motion and its application as a principle in meteorology / S. Fujiwhara // *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society.* – 1921. – Vol. 47, is. 200. – P. 287–292.

#### Bibliography (translated)

1. Strutt J.W. (Lord Rayleigh). On convection currents in a horizontal layer of fluid when the higher temperature is on the under side // *Phil. Mag.* – 1916. – Vol.32. – P. 529–546.
2. Gershuni G.Z. Convective stability of incompressible fluid / G.Z. Gershuni, E.M. Zhuxovickij. – M: Science, 1972. – 393 p.
3. Getling A.V. Formation of spatial structures of Rayleigh-Benard convection / A.V. Getling // *UFN.* – 1991. – Vol. 161. – Issue.9. – P. 1–80.
4. Zierep J. Über rotationssymmetrische Zellularkonvektionsströmungen / J. Zierep // *Z. Agev. Mah. Mech.* – 1958. – Bd. 39, № 7/8. – P. 329–333.

5. Koschmieder E.L. Bénard Cells and Taylor Vortices. Monographs on Mechanics / E.L. Koschmieder. – Cambridge: Cambridge University Press, 1993. – 350 p.
6. Bozbiei L.S. Elementarnaya konvektivnaya yacheyka v sloe neszhimaemoy, vyazkoy zhidkosti / Bozbiei L.S. // Konferentsiya molodyih uchenyih i spetsialistov IPMash NAN Ukrainyi, noyabr 2013 g.: tezisy dokl. – Kh., 2013. – P. 29.
7. Bozbiei L.S. Elementary convective cell in incompressible viscous fluid and its physical Properties / L.S. Bozbiei, A.O. Kostikov, V.I. Tkachenko // Mode Conversion, Coherent Structures and Turbulence: international conference MSS-14, 2014: Space Research Institute. – M., 2014. – P. 322–327.
8. Bozbiei L.S. Razrushenie yacheek Benara pri lokalnyih narusheniyah teplovogo ravnovesiya i ih formirovanie nad yacheykami Benara / L.S. Bozbiei, B.V. Borts, A.O. Kostikov, V.I. Tkachenko / ITE. – 2016. – #3. – P. 67–79.
9. Patent #114986 Ukrayina, MPK UA 114986 C2 / Katodniy vitrachuvaniy elektrod dlya vakuumno-dugovogo pereplavu // Bozbiei L.S., Borts B.V., Tkachenko V.I.; vlasnik Natsionalniy naukoviy tsentr “Harkivskiy fiziko-tehnichniy institut”; zayav. 30.05.2016; publ. 28.08.2017, Byul. #16.
10. Bozbiei L.S. Primitni yavischa prirodi: komirki Benara z vilnimi mezhami [Tekst] / L.S. Bozbiei, B.V. Borts, V.I. Tkachenko // Metodichni vkazivki do kursu «Resursozberigayuchi ta ekologichno chisti tehnologiyi». – H.: HNU im. V.N. Karazina. – 2016. – 32 p.
11. Bozbiei L.S. Primitni yavischa prirodi: komirki Benara z vilnimi mezhami [Tekst] / L.S. Bozbiei, B.V. Borts, V.I. Tkachenko // Metodichni vkazivki do kursu «Resursozberigayuchi ta ekologichno chisti tehnologiyi». – H.: HNU im. V.N. Karazina. – 2016. – 32 p.
12. Fujiwhara S. The natural tendency towards symmetry of motion and its application as a principle in meteorology / S. Fujiwhara // Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society. – 1921. – Vol. 47, is. 200. – P. 287–292.

УДК 536.25

Бозбей Л.С., Костіков А.О., Ткаченко В.І.

#### **ТЕПЛОМАСОПЕРЕНІС У ВІЛЬНІЙ ЦИЛІНДРИЧНІЙ ЕЛЕМЕНТАРНІЙ КОНВЕКТИВНІЙ КОМІРЦІ, ЩО ПІДГРІВАЄТЬСЯ ЗНИЗУ, З КОСІНУСОЇДАЛЬНИМ ПРОФІЛЕМ ДНА**

Розглянуто задачу про теплову конвекцію в'язкої нестисливої рідини у циліндричній елементарній конвективній комірниці з косіносуїдально поглибленим дном та вільними граничними умовами. Побудовано функції Стокса у циліндричній вільній конвективній комірниці з неплоскими межами. На підставі ефекту Фудзіварі отримано модельні розподіли ліній струму Стокса та обуреної температури у циліндричній елементарній конвективній комірниці з неплоским профілем дна.

Bozbiei L.S., Borts B.V., Kostikov A.O., Tkachenko V.I.

#### **HEAT AND MASS TRANSFER IN THE HEATED FROM BELOW ELEMENTARY CONVECTIVE CELL WITH FREE BOUNDARIES AND COSINE BOTTOM**

The problem of thermal convection of a viscous incompressible fluid in a cylindrical elementary convective cell with a cosine bottom and free boundary conditions is considered. The analytical solutions of a stationary linear Rayleigh problem in the case of free boundary conditions as basic functions should be used. The spatial field distribution of the flow velocities in the cell with cosine bottom is defined. Stokes' functions are built in a cylindrical free convective cell with plane boundaries and in the cosine cavity bottom as well. Current lines distributions in cells with different model functions are qualitatively alike; different model functions of current lines differ in the numerical value of their maximum. The distribution model Stokes' streamlines temperature perturbations in a cylindrical elementary convective cell with a cosine bottom and free boundary conditions is obtained based on the Fujiwara effect.

УДК 519.6:681.511.4

Бобух А.О., Переверзева А.М., Подустов М.О., Дзевочко О.М.

### ВИБІР ТА АДАПТАЦІЯ МАТЕМАТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ КОМП'ЮТЕРНО-ІНТЕГРОВАНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВ

**Вступ.** Складність комп'ютерно-інтегрованих технологій (КІТ) виробництв обумовлена різноманітністю фізичних та хімічних процесів, нестационарністю статистичних та динамічних характеристик, відсутністю апріорної інформації – всі ці фактори обумовили широке використання адаптивних КІТ. Основною характеристикою останніх є збір та використання для оптимізації КІТ інформації в процесі її нормальної роботи.

**Мета роботи.** Розглянути теоретичні підстави вибору математичних моделей КІТ одного із виробництв при використанні принципу адаптації, який використовує два режими роботи – навчання та управління.

**Основна частина.** Оскільки значення параметрів КІТ виробництв змінюється на протязі роботи, для ефективного управління ними потрібно періодично уточнювати ці параметри з подальшою корекцією алгоритму управління. Тому найбільш доцільно представляється використання такого підходу до розподіленому управлінню, який би забезпечив своєчасне та правильне прийняття рішення в залежності від управляючих впливів. Ця задача ефективно розв'язується за допомогою введення в контур управління ідентифікатора, який працює за допомогою адаптивного алгоритму. Для запропонованої таким чином принципу адаптації характерні два режими роботи – навчання та управління. При навчанні отримують інформацію про значення входів та виходів КІТ, вивчає її та визначає параметри статичної моделі. При цьому режимі прогнозують за допомогою цієї моделі характеристики продукції, яка випускається, не втручаючись в процес управління. Автоматичний перехід з режиму навчання на режим управління відбувається тоді, коли неузгодженість між прогнозованими значеннями вихідних характеристик та їх фактичними менше деякої заданої величини. При режимі управління відбувається вплив на КІТ та одночасно продовжується уточнення її характеристик.

Таким чином, сутність описаного підходу до розв'язання задачі управління КІТ зводиться до оптимізації процесу формування та динамічного настроювання її математичної моделі. Розробка такого принципу наступні два етапи: вибір структури математичної моделі (структурна ідентифікація адаптивної КІТ); оцінка параметрів цієї моделі (параметрична ідентифікація) в реальному часі.

В процесі виконання вказаних етапів виділяються суттєві змінні параметри на основі експертних оцінок КІТ, оцінюється структура математичної моделі, визначається в реальному часі оцінки параметрів моделі, що використовує алгоритм управління при формуванні управляючих впливів. При змінах характеристик КІТ чи умов експлуатації, етапи, що повністю або частково повторюються. Оскільки наведений підхід є універсальним, розглянемо математичну модель КІТ виду:

$$y = C^T X + \xi, \quad (1)$$

де  $y$  – контрольований вихідний сигнал;  $X = (x_1, x_2, \dots, x_N)^T$  – вектор вхідних сигналів;  $C^T = (c_1, c_2, \dots, c_N)_T$  – вектор оцінюючих коефіцієнтів;  $\xi$  – випадкова завада.

Задача ідентифікації полягає в оцінці параметрів  $C^T = (c_1, c_2, \dots, c_N)_T$  за результатами вимірювань, а задача управління – у виробленні таких вхідних сигналів  $X = (x_1, x_2, \dots, x_N)^T$ , які забезпечили б потрібне значення вихідної змінної  $y^*$ . Як відзначається [1], одним із найбільш простих та зручних алгоритмів параметричної ідентифікації є алгоритм Качмажа, що був отриманий при мінімізації квадратичного функціоналу  $(y - C_{n-1}^T X_n)^2$ :

$$C_n = C_{n-1} + P_c \frac{y_n - C_{n-1}^T X_n}{\|X_n\|^2} X_n, \quad (2)$$

де  $\|X_n\|^2 = \sum_{i=1}^N X_{in}^2$  евклідова норма;  $0 < P_c < 2$  – деякий параметр;  $C_n, C_{n-1}$  – коефіцієнти, що оцінюють відповідно на  $n$ -му та  $(n-1)$ -му кроках;  $n=1, 2, 3, \dots$  – дискретний час.

Якщо параметр  $P_c$  задовольняє вимогам Дворецького [2–4]:

$$\sum_{n=1}^{\infty} P_c = \infty, \sum_{n=1}^{\infty} P_c^2 < \infty, \lim_{n \rightarrow \infty} P_c = 0, \quad (3)$$

отримуємо алгоритм стохастичної апроксимації.

Відомо [3, 4], що алгоритм стохастичної апроксимації забезпечує отримання оцінок моделі при наявності завод, проте швидкість їх збіжності значно нижче порівняно з алгоритмом Качмажа при  $P_c = \text{const}$ . Алгоритм Качмажа та його різні модифікації є найбільш швидкодіючим серед простих в обчислювальному відношенні однокрокових алгоритмів, що сходяться в область, яка визначається статистичними властивостями сигналів та завод. Тому має сенс замінити рівняння (1), яке відображає фізичну сутність КІТ, більш простим емпіричним рівнянням, що є прийнятним для практичного рішення задачі управління при значенні випадкової завади  $\xi = 0$  [1–3]. В розглянутому випадку в результаті розв’язання задачі ідентифікації була одержана модель виду:

$$y = C^{*T} X, \quad (4)$$

де позначення див. (1).

Аналіз результатів досліджень декількох параметрів виробництва соди за наведеними вище критеріями показав, що рівняння (1) та (4) однаково описують процес. Для підтвердження цього була висунута нульова гіпотеза  $H_0 : S_{oy}^{2(1)} = S_{oy}^{2(3)}$ , де  $S_{oy}^{(1)}, S_{oy}^{(3)}$  – залишкові середньоквадратичні відхилення помилок відгуку  $y^{(1)}, y^{(2)}$  відповідно, проти альтернативної гіпотези  $H_1 : S_{oy}^{2(1)} \neq S_{oy}^{2(3)}$ . В якості критерію значущості розходження між  $S_{oy}^{2(1)}$  та  $S_{oy}^{2(3)}$  було використано  $F$  – статистичний критерій Фішера (при рівні значущості  $\alpha = 0,05$ ) зі степенями свободи  $f_1 = 8$  та  $f_2 = 7$  для рівнянь (1) та (4) відповідно.

Виконавши необхідні розрахунки [1–4], одержали:

$$\frac{S_{oy}^{2(3)}}{S_{oy}^{2(1)}} = \frac{(0,40)^2}{(0,38)^2} = 1,108; F_{1-0,05}(8,7) = 3,8,$$

тобто умови  $\frac{S_{oy}^{2(3)}}{S_{oy}^{2(1)}} \leq F_{1-0,05}(8,7) (1,103 \leq 3,8)$  виконуються, отже, гіпотеза  $H_0$  не відхиляється (дві моделі однаково описують процес).

На основі приведених статистичних характеристик та результатів розрахунків необхідно зробити висновки, що дві моделі, які встановлюють зв’язок між вхідними  $X = (x_1, x_2, \dots, x_N)^T$  та вихідною ( $y$ ) змінними, забезпечують досягнення заданої мети розв’язання задачі управління. Проте для моделі (4) не має необхідності оцінки вільного члена, що робить таку структуру моделі більш прийнятною для практичного застосування при розв’язуванні задач управління з використанням адаптивних методів.

Задача управління КІТ полягає в знаходженні такого закону зміни вхідних сигналів  $X$ , який забезпечив би отримання вихідної змінної  $y^*$ . Допустимо, що для змінювання вихідного сигналу на  $(n+1)$  – кроці на  $\Delta y_{n+1}$  необхідно зміни вектор вхідних сигналів на  $\Delta X_{n+1}$ , тобто

$$\Delta y_{n+1} = C_n^T \Delta X_{n+1}. \quad (5)$$

Для знаходження  $\Delta X_{n+1}$  введемо для розгляду норму

$$\|\Delta X_{n+1}\|^2 = \Delta X_{n+1}^T A \Delta X_{n+1}, \quad (6)$$

де  $A$  – матриця вартості управляючих впливів.

Сформулюємо задачу знаходження  $\Delta X_{n+1}$  як задачу мінімізації (6) при обмеженнях (5). Введемо для цієї мети функцію Лагранжа:

$$L(\Delta X_{n+1}) = \|\Delta X_{n+1}\|^2 + 2(\Delta y_{n+1} - C_n^T \Delta X_{n+1}), \quad (7)$$

умовою екстремуму якої є

$$\text{а) } \frac{\partial L(\Delta X_1 \lambda)}{\partial (\Delta X)} = 2A \Delta X_{n+1} - \lambda C_n = 0; \quad \text{б) } \frac{\partial L(\Delta X_1 \lambda)}{\partial (\lambda)} = \Delta y_{n+1} - C_n^T \Delta X_{n+1} = 0.$$

Із рівнянь (а) одержуємо:

$$\Delta X_{n+1} = \frac{1}{2} \lambda A^{-1} C_n. \quad (8)$$

Помноживши дві частини (8) зліва на  $C_n^T$ , з урахуванням (5) знайдемо:  $\lambda = \frac{2\Delta y_{n+1}}{C_n^T A^{-1} C_n}$ ,

підставивши цей вираз в (8), одержуємо:

$$\Delta X_{n+1} = \frac{\Delta y_{n+1} A^{-1} C_n}{C_n^T A^{-1} C_n}. \quad (9)$$

Якщо матриця  $A$  – одинична, то

$$\Delta X_{n+1} = \frac{\Delta y_{n+1}}{\|C_n\|^2} C_n. \quad (10)$$

З урахуванням (9) повна зміна вхідного вектору на  $(n+1)$ -му кроці складе:

$$X_{n+1} = X_n + \frac{y_n^* - y_{n-1}}{C_n^T A^{-1} C_n} A^{-1} C_n. \quad (11)$$

Якщо задача управління полягає в забезпеченні нерівності  $|\Delta y_{n+1}| < \partial_{n+1}$ , де  $\partial_{n+1}$  – деяка задана величина, при обмеженнях на вхідні сигнали  $X^{\min} \leq X_{n-1} \leq X^{\max}$ , то алгоритм адаптивного управління може бути представлений у вигляді:

$$X_{n+1} = \begin{cases} \frac{X_n, \text{ якщо } |\Delta y_{n+1}| < \partial_{n+1};}{X^{\max}, \text{ за } X_n + \Delta X_{n+1} \geq X^{\max}, \text{ якщо } |\Delta y_{n+1}| < \partial_{n+1};} \\ \frac{X_n + \frac{\Delta y_{n+1}}{C_n^T A^{-1} C_n} A^{-1} C_n, \text{ за } X^{\min} < X_n + \Delta X_{n+1} < X^{\max}, \text{ якщо } |\Delta y_{n+1}| < \partial_{n+1};}{X^{\min}, \text{ за } X_n + \Delta X_{n+1} \leq X^{\max}, \text{ якщо } |\Delta y_{n+1}| > \partial_{n+1}.} \end{cases} \quad (12)$$

При цьому оцінка параметрів  $C_n$ , що використовується в алгоритмі управління, може бути отримана за раніше розглянутому алгоритму ідентифікації.

Таким чином із викладеного вище ясно, що на  $n$ -м кроці здійснюється ідентифікація, на  $(n+1)$ -м – управління.

**Висновок.** В результаті досліджень розглянуті теоретичні підстави вибору математичної моделі КІТ виробництва соди за декількома параметрами при використанні принципу адаптації та розроблені алгоритми ідентифікації та адаптивного управління, які можуть бути реалізовані на базі сучасних програмованих логічних контролерів.

### Література

1. Бобух А.О. Синтез адаптивних методів керування технологічними об'єктами хімічної промисловості / А.О. Бобух, О.М. Дзевочко, М.О. Подустов, А.М. Переверзева // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. № 35(1207). – 2017. – Х.: НТУ «ХПІ». – С. 31–36.
2. Тюкин И.Ю. Адаптация в нелинейных динамических системах: монография [Текст] / И.Ю. Тюкин, В. А. Терехов. – СПб.:ЛКИ, 2008. – 384 с.
3. Мирошник И.В. Нелинейное и адаптивное управление сложными динамическими системами [Текст] / И.В. Мирошник, В.О. Никифоров, А.Л. Фрадков. – СПб.:Наука, 2000, – 549 с.
4. Лукашин Ю.П. Адаптивные методы краткосрочного прогнозирования временных рядов / Ю.П. Лукашин. – М.: Финансы и статистика, 2003. – 416 с.

### Bibliography (transliterated)

- 1 Bobukh A.O. Syntez adaptivnykh metodiv keruvannya tekhnolohichnyimi ob'yektamy khimichnoyi promyslovosti / A.O. Bobukh, O.M. Dzevochko, M.O. Podustov, A.M. Pereverzyeva // Visnyk NTU «KhPI». Seriya: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ekolohiya. № 35(1207). – 2017. – Kh.: NTU «KhPI». – P. 31–36.
2. Tyukin I. Yu. Adaptatsiya v nelineynykh dinamicheskikh sistemah: monografiya [Tekst] / I. Yu. Tyukin, V. A. Terehov. – SPb.:LKI, 2008. – 384 p.
3. Miroshnik I.V. Nelineynoe i adaptivnoe upravlenie slozhnyimi dinamicheskimi sistemami [Tekst] / I.V. Miroshnik, V.O. Nikiforov, A.L. Fradkov. – SPb.:Nauka, 2000, – 549 p.
4. Lukashin Yu. P. Adaptivnyie metodyi kratkosrochnogo prognozirovaniya vremennyih ryadov / Yu. P. Lukashin. – M.: Finansyi i statistika, 2003. – 416 p.

УДК 519.6:681.511.4

Бобух А.А., Переверзева А.Н., Подустов М.А., Дзевочко А.М.

### ВЫБОР И АДАПТАЦИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ КОМПЬЮТЕРНО-ИНТЕГРИРОВАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВ

В результате исследований рассмотрены теоретические основания выбора математической модели КИТ производства соды по нескольким параметрам при использовании принципа адаптации и разработаны алгоритмы идентификации и адаптивного управления, которые могут быть реализованы на базе современных программируемых логических контроллеров.

Bobukh A.O., Pereverzieva A.M., Podustov M.A., Dzevochko O.M.

### SELECTION AND ADAPTATION OF THE MATHEMATICAL MODEL COMPUTER-INTEGRATED TECHNOLOGIES OF PRODUCTION

As a result of the research, the theoretical grounds for the selection of the mathematical model of the SIT of a soda production by several parameters are considered with the use of the adaptation principle and algorithms for identification and adaptive control that can be implemented on the basis of modern programmable logic controllers are developed.



**ИЗМЕНЕНИЕ СКОРОСТИ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ И КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ РАБОТАЮЩЕГО ТА С УЧЕТОМ ОТЛОЖЕНИЙ НА ЕГО ПОВЕРХНОСТИ**

Процессам образования отложений подвержен широкий спектр теплообменного оборудования – от радиаторов систем охлаждения транспортных машин до технологического оборудования промышленности и теплоэнергетики. Использование в качестве теплоносителей хладонов, аммиака, антифризов так называемых «чистых сред» – дает настолько несущественные отложения, что даже при длительной эксплуатации поверхность остается практически чистой.

Несмотря на сложность процесса образования отложений, большого количества факторов и специфических условий работы ТА, влияющих на его течение, представляется затруднительным разработать универсальный метод оценки термического сопротивления отложений в процессе эксплуатации. Это связано с отсутствием возможности непрерывно контролировать толщину отложений, при этом необходимо поддерживать постоянными скорость теплоносителя и его температуру, что если и возможно – то лишь в лабораторных условиях и в течение относительно короткого времени, в то время, как ПТА работает между обслуживаньями тысячи часов.

Применение различных абстрактных моделей представляет больше научный, чем практический интерес, так например, фактор уноса трудно поддается аналитическому описанию и количественно зависит от геометрической формы теплопередающей поверхности, скорости теплоносителя и его физико-химических свойств.

В то же время практически можно наблюдать лишь действительную толщину отложений, как совокупный результат проявления всех факторов в данных условиях. Поэтому различные модели процесса, разработанные Эйнштейном, Таборекком, другими исследователями, не получили распространения, а таблицы отложений для близких к заданным условиям работы ТА имеют большую практическую ценность (несмотря на низкую степень общности), чем результаты полученные путем исследования моделей.

Поэтому будем исходить из того, что реально наблюдаемым является интегральный эффект от всех факторов. Тогда после  $\tau$  часов работы сопротивление теплопередачи в ТА определится как

$$\frac{1}{k_{\tau}} = \frac{1}{\alpha_{\Gamma}} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_{X}} + R_{\Gamma}(\tau) + R_{X}(\tau), \quad (1)$$

где индексы  $\Gamma$  и  $X$  относятся к «горячему» и «холодному» теплоносителям соответственно.

Общее термическое сопротивление теплопередаче в теплообменнике в момент его эксплуатации  $\tau$  определится суммой

$$R_{\tau} = R_{\Gamma}(\tau) + R_{X}(\tau). \quad (2)$$

Тогда (1) перепишем в виде

$$\frac{1}{k_{\tau}} = \frac{1}{k} + R_{\tau}, \quad (3)$$

где  $\frac{1}{k}$  – термическое сопротивление чистой поверхности.

В выражении (3) умножим левую и правую части равенства на  $k$ , тогда

$$\frac{k}{k_{\tau}} = 1 + k \cdot R_{\tau}. \quad (4)$$

Таким образом, в произвольный момент времени эксплуатации ТА уравнение теплопередачи имеет вид

$$Q_{\tau} = \frac{k}{1 + kR_{\tau}} F \bar{\Delta}t . \quad (5)$$

Причем, как следует из данных, приведенных выше, температурный напор также изменится, и будет составлять величину  $(\bar{\Delta}t)_{\tau}$ .

Отложения, как со стороны горячего, так и холодного теплоносителя, уменьшат площадь проходного сечения, что повлияет на скорости теплоносителей.

При уменьшении проходного сечения возможно или увеличение скорости теплоносителя – если привод насоса регулируемый, – либо ее увеличения до некоторого максимально возможного значения

$$W^{\max} = \sqrt[3]{\frac{2k_{зан}N_o}{\rho\xi S_o}} , \quad (6)$$

где  $N_o$  – рассчитанное значение мощности на прокачивание теплоносителя,  $k_{зан}$  – коэффициент запаса,  $S_o$  – проходное сечение чистой поверхности.

После чего ввиду недостатка мощности начнет падать напор, скорость теплоносителя будет снижаться, а, следовательно, будет уменьшаться коэффициент теплопередачи пропорционально  $Re^n$  в пределах одного и того же гидродинамического режима. При изменении режима степень изменения коэффициента теплоотдачи от  $Re$  также изменится.

Относительное изменение гидравлического сопротивления, которое определяет затраты мощности на прокачивание теплоносителя

$$\frac{\Delta P_B}{\Delta P} \frac{d_o^2}{(d_o 2\delta_3)^2} = \frac{d_o^2}{(d_o 2R_{\tau}\lambda_3)^2} , \quad (7)$$

где  $d_o$  – характерный линейный размер канала.

Таким образом совокупный эффект от влияния на теплопередачу целесообразно выразить как

$$k_{\tau} = kA (\Delta t_{омн})^l \left( \frac{G}{G_o} \right)_x^p \left( \frac{G}{G_o} \right)_Г^m , \quad (8)$$

где  $A = \left( \frac{1}{1 + kR_{\tau}} \right)$ ;  $\Delta t_{омн} = \frac{(\bar{\Delta}t)_{\tau}}{\Delta t_{расч}}$ ;  $l, p, m$  – эмпирические показатели степени, получаемые для различных типов поверхностей.

Следует отметить, что было проанализировано влияние изменения скорости теплоносителя в результате отложений типа накипь и биоотложений на критерий Био. Установлено, что для этих типов отложений изменения скорости не превышают 1,5 %, что сравнимо с точностью ее определения. Поэтому при анализе ПТА работающих на воде изменением расхода можно пренебречь, если скорость отложений близка к зависимости изображенной на рисунке 1.

С учетом (8) работа ТА, когда теплоноситель не претерпевает разовый переход будет описываться дифференциальным уравнением

$$G_{Г}cdt = k_o A (\Delta t_{омн})^l \left( \frac{G}{G_o} \right)_x^p \left( \frac{G}{G_o} \right)_Г^m \Delta t_{расч} dF . \quad (10)$$

В общем случае

$$G_{Г}di = k_{\tau} \Delta t_{расч} dF . \quad (11)$$

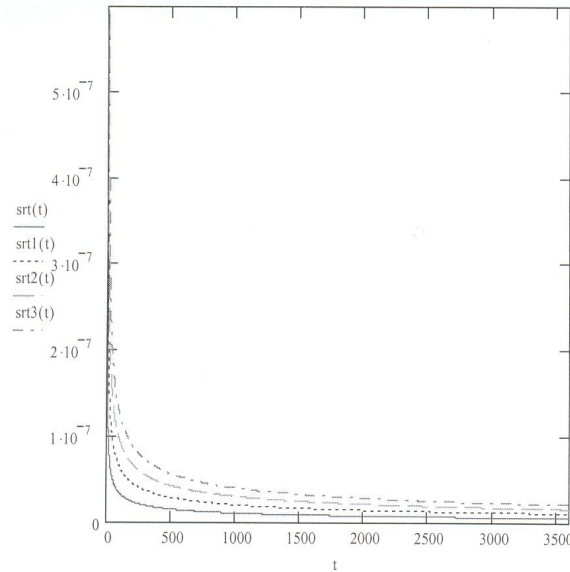


Рисунок 1 – Изменение скорости образования слоя отложений в пластинчатом теплообменнике в зависимости от времени эксплуатации при фиксированной скорости теплоносителя:  
 $srt - 0,4$ ;  $srt2 - 0,5$ ;  $srt3 - 0,6$ ;  $srt4 - 0,8$ ;  $srt5 - 1,0$  м/с

Совместные применения (8) с (9) или (10) позволяет производить расчет теплообменника на различных этапах эксплуатации.

Модель процесса образования слоя отложений в общем виде для любых отложений можно представить в виде уравнения для изменения количества загрязняющей субстанции  $dm$  в течении времени  $d\tau$ , то есть  $\frac{dm}{d\tau}C$  другой стороны, скорость прироста массы загрязняющей субстанции представляет собой результат двух конкурирующих эффектов – потока массы отложений  $\dot{m}_z(S, \tau)$  и потока массы отложений  $\dot{m}_y(S, \tau)$ . [3,6]. Таким образом

$$\frac{dm}{d\tau} = \dot{m}_z(S, \tau) - \dot{m}_y(S, \tau), \quad (11)$$

где  $S$  – отображает специфические условия переноса загрязняющей субстанции.

Масса загрязняющей субстанции в фиксирующий момент времени определяется как

$$m = \rho_3 F \delta_3. \quad (12)$$

Разделили левую и правую части выражения (11) на площадь теплопередающей поверхности  $F$ , в результате чего получили скорость прироста массы загрязняющей субстанции, отнесенную к единице площади теплопередающей поверхности

$$\frac{dm_F}{d\tau} = \left( \dot{m}_z \dot{m}_y \right)_F. \quad (13)$$

Учитывая определение термического сопротивления теплопроводности слоя отложений и выражение (12), массу загрязняющей субстанции, образующей отложения на единице теплопередающей поверхности представили как:

$$m_F = \rho \delta_3 = \rho \lambda_3 R_{3F}, \quad (14)$$

тогда,

$$\frac{dm_F}{d\tau} = \rho \lambda_3 \frac{dR_{3F}}{d\tau}. \quad (15)$$

Совместное рассмотрение выражений (13) и (15) позволяет записать

$$\frac{dR_{3F}}{d\tau} = \dot{R}_3 - \dot{R}_y. \quad (16)$$

Известны теоретические решения уравнений (13) и (16) полученные Эйнштейном (1978) и Таборекком (1972) и некоторыми другими авторами.

Однако эти решения получены в предположении линейной зависимости  $R_{3F}$  от времени, а также при условии, что отложения всегда интенсивнее, чем унос. Причем авторами при решениях не использовались эмпирические данные о  $R_{3F}(\tau)$ , что, по-видимому, может быть объяснено невозможностью решения, в этом случае, в аналитическом виде.

Анализ полученной двухпараметрической зависимости для термического сопротивления отложений из воды  $R_3(w, \tau)$  в виде показывает, что в общем случае для двух фиксированных скоростей теплоносителя  $W_1$  и  $W_2$  в одном и том же ПТА термическое сопротивление слоя отложений в какой-либо фиксированный момент времени будет даже при его работе на большей из двух скоростей теплоносителей на величину  $\Delta R$ , что иллюстрирует рисунок 2.

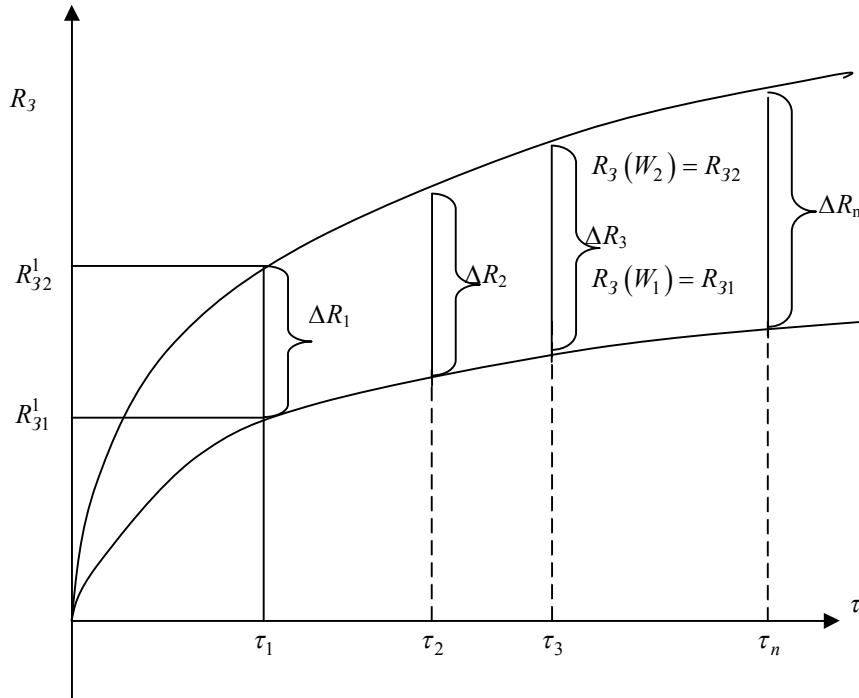


Рисунок 2 – К анализу влияния фактора уноса и образования слоя отложений

Из данных, приведенных на рисунке 2, следует, что в различные фиксированные моменты времени  $\Delta R$  – и определяются системой уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{32}^1 R_{31}^1 = \Delta R_1; \quad \tau = \tau_1; \\ R_{32}^2 - R_{31}^2 = \Delta R_2; \quad \tau = \tau_2; \\ \hline R_{32}^n R_{31}^n = \Delta R_n \quad \tau = \tau_n. \end{array} \right. \quad (17)$$

Таким образом,  $\Delta R = f(\tau)$ .

Можно предположить, что для принятых условий меньшее из двух термических сопротивлений  $R_{32}$  и  $R_{31}$  то, где скорость теплоносителя выше  $W_1 > W_2$ , и, таким образом, обусловлено влиянием уноса. Тогда  $\Delta R_i(\tau)$  и представляет собой результат эффекта уноса.

Исходя из этого, в общем виде эффект уноса можно представить в виде

$$\Delta R(\tau) = c(W_1)\sqrt{\tau}c(W_2)\sqrt{\tau} = [c(W_1)c(W_2)]\sqrt{\tau}. \quad (18)$$

Или с учетом (2.12) для ПТА

$$\Delta R_{ПТА}(\tau) = 3,07510^6 (W_1 W_2)\sqrt{\tau} = 3,07510^6 \Delta W \sqrt{\tau}, \quad (19)$$

где  $\Delta W = W_2 - W_1$ .

Таким образом можно заключить, что эффект уноса является относительной величиной и показывает на сколько меньше в фиксированный момент времени эксплуатации ПТА термическое сопротивление слоя отложений при одной скорости теплоносителя ( $W_1$ ), будет ниже, чем при другой ( $W_2$ ). Это, в свою очередь позволяет, путем повышения скорости увеличивать унос, и, тем самым, управлять процессом изменения термического сопротивления загрязнений при эксплуатации ПТА, достигая требуемых межсервисных интервалов.

#### Литература

1. РТМ 26-01.-36-70.
2. Пучков П.Н., Виноградов О.С. Исследование теплоотдачи и гидравлических сопротивлений каналов с теплоотдающей внутренней поверхностью // Теплоэнергетика, 1964. №10. с. 62–65.
3. Анипко О.Б. Рациональные теплообменные поверхности. Харьков: ХВУ., 1998. 197 с.
4. Шицман М.Е., Егоров Э.Д. О динамике роста отложений солей в интенсивно обогреваемых трубах НРЧ котла СНД блока 300 МВт // Теплоэнергетика. 1969. №4 с.10–14.
5. Анипко О.Б. Проблема загрязнения теплообменных устройств и прогнозная оценка их термического сопротивления теплопередаче. Препринт ОП Маш АН УССР. Харьков, 1987 г.
6. Ladislav Novak. Fouling of compact heat exchangers. Alfa-laval. www.alfalaval.com.2004.
7. H. Müller – Steinhagen, M.R. Malayeri, A.P. Watkinson Fouling of Heat Exchangers – New Approaches to solve an Old-problem // Heat transfer engineering Vol. 26. №1, 2005. p. 1–4.
8. Reitzer B. Rate of Scale Formation in Tubular Heat Exchangers. Ind Eng Chem. Proc. Das. And Der. 1964. Vol. 3. №4.
9. Справочник по теплообменникам / В. 2-х томах Под ред. М. Энергия 1986.
10. Гаврилов А.Ф., Малкин Б.М. Загрязнение и очистка поверхностей нагрева котельных установок. М.: Энергия. 1980.
11. Коваленко Л.М., Глушков А.Ф. Теплообменники с интенсификацией теплоотдачи. М.: Энергоатомиздат, 1986.
12. Анипко О.Б., ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., Капустенко П.А. Исследование теплогидравлических характеристик пластинчатых теплообменных аппаратов. Харьков. ХГПУ, 1998. с. 36.
13. ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., Анипко О.Б. и др. Основы энерготехнологии промышленности. Харьков. НТУ «ХПИ», 2002, 426 с.
14. Теплообменные аппараты и системы охлаждения газотурбинных и комбинированных установок / Иванов В.Л., Леонтьев А.И. и др. – М.: МГТУ им А.Э. Баумана, 2003. – 592 с.: ил.
15. Shaltens R.K., Manson L.S. 800 Hours of Operational Experience from a 2 kW Solar Dynamic System // reports of the Space Technology and Applications International Forum 1999. – The American Institute of Physics.1999. CP 458, p.p. 1426–1431.
16. Warlin L. Heat Exchanger Service Guide. Alfa Laval Thermal, Sweden 2004.

17. Zaid S., Waitkinson A. Fouling Characteristics of a Light Australian Crude Oil. // Heat Transfer Engineering. Vol. 26. №1. 2005. p. 15–22.
18. Wilson D.I. Challenges in Cleaning: Recent Developments and Future Prospects // Heat Transfer Engineering. Vol. 26. №1. 2005. p. 51–59.
19. M. Bohnet, T.R. Bott, A.J. Karabelas. Fouling Mechanism. Theoretical and Practical Aspects / Euroterm Seminar №23. 1992. Grenoble. France.
20. Somerscales E.F.C., J.G. Knudsen. Fouling of Heat Transfer Equipment. Mc Graw – Hill.
21. Fouling in Heat Exchange Equipment. / 20-th ASME/AICHE. Wisconsin. 1981. HTD – Vol.17.
22. H. Müller – Steinhagen, Modellierung der Ablagerungsbildung in Wärmeübertragern. Schriftenreihe Heft 20.1.
23. Progress in the Prevention of Fouling in Industrial Plant. Nottingham University. 1981.
24. Fouling of Heat Exchanger surfaces. / Editor Richard W. Bryers. Pennsylvania. USA. 1982.
25. Understanding Heat Exchanger Fouling and Its Mitigation / Editor T.R. Bott. University of Birmingham. U.K., 1997.
26. Анипко О.Б., Гогенко А.Л. Проблема образования отложений на теплообменных поверхностях пластинчатых теплообменников // Интегровані технології та енергозбереження. 34, 2004 с.
27. Анипко О.Б. Модифицированный критерий Био для температурного поля тонного ребра.
28. Shan R.K., Dušan P. Sehič. Fundamentals of Heat Exchanger Design. Wiley. New York. 2004. p. 876.
29. Товажнянский Л.Л., Анипко О.Б., Маляренко В.А., Капустенко П.А. и др. Основы энерготехнологии промышленности. – Харьков: НТУ „ХПИ”, 2002. – 427 с.
30. Анипко О.Б., Арсеньева О.П. Надёжность пластинчатых теплообменных аппаратов систем отопления и горячего водоснабжения с учётом образования загрязнений на теплопередающей поверхности. // Интегрированные технологии и энергосбережение. – 2003. – №4. – с. 49–54.
31. Standards of Tubular Exchanger Manufacturers Associations. 4th ed., 1979.
32. Cooper A., Sutor J.W., Usher J.D. Cooling Water Fouling in Plate Heat exchangers. 6th Int. Heat Transfer Conference, Toronto, 1978.
33. O.B. Anipko, P.A. Kapustenko, A.L. Gogenko, O.P. Arsenyeva, A.YuPerevertaylenko Fouling of Compablock type plate heat exchangers in technological processes of distilleries and nitric acid production/ 17 Int. Congress of Chemical and Process Engineering. Praga. 2006. Summaries 4, System Engineering, p. 1062.

УДК 66.045

Аніпко О.Б.

**ЩОДО ЗМІНИ ШВИДКОСТІ ТЕПЛОНОСІЯ ТА КОЕФІЦІЄНТА ТЕПЛОПЕРЕДАЧІ,  
ЩО ОБУМОВЛЕНО ЗАБРУДНЕННЯМ ТЕПЛОБМІННОЇ ПОВЕРХНІ**

Oleg B.Anipko

**THE SPEED VARIATION OF THE COOLANT AND THE HEAT TRANSFER COEFFICIENT  
OF WORKING HEATEXCHANGER TAKING INTO ACCOUNT FOULING ON ITS SURFACE**

УДК 622.279

Воловецький В.Б., Фрайт М.В., Щирба О.М., Витязь О.Ю., Коцаба В.І., Величко В.В.

### ПЕРСПЕКТИВИ ЗБІЛЬШЕННЯ ОБСЯГУ ВИЛУЧЕННЯ РІДКИХ ВУГЛЕВОДНІВ З ПРИРОДНОГО ГАЗУ НА УКПГ-2 ЮЛІВСЬКОГО НГКР

**Вступ.** У процесі експлуатації газоконденсатних свердловин відбувається рух газорідного потоку з вибою на поверхню по ліфтовій колоні, після чого потік по шлейфу надходить на установку підготовки газу. Таким чином, як у свердловині, так і у шлейфі можуть накопичуватися різного роду забруднення. Ці забруднення являють собою складну багатокомпонентну суміш, до складу якої входять пластова та конденсаційна вода, вуглеводневий конденсат, механічні домішки, солі, метанол, тому газ потребує ретельного очищення.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Однією з важливих проблем, від правильного вирішення якої залежать оптимальні техніко-економічні показники видобутку і подальшого транспорту газу по газопроводах, є вибір методу підготовки газу на нафтогазовидобувних об'єктах на весь період розробки родовищ. Установки підготовки газу призначені, по-перше, для підготовки газу до подальшого транспортування і, по-друге, для максимального вилучення рідких вуглеводнів: вуглеводневого конденсату, а також пропан-бутану [1].

В теперішній час на практиці підготовки газу до транспортування в магістральний газопровід, місцевим споживачам здійснюється методами: низькотемпературної сепарація (НТС), абсорбції, адсорбції.

Вибір способу підготовки газу залежить від ряду факторів: кількості фракцій та компонентів вуглеводневого ряду, вмісту вологи (у вигляді парів і вільної вологи), кліматичних умов подальшого транспортування газу, запасів газу на родовищі, його тиску і температури на усті свердловини та низки інших чинників.

Найпоширенішим у практиці промислової підготовки газу є низькотемпературна сепарація. Процес НТС полягає в охолодженні природного газу до низьких температур для розділення багатокомпонентної суміші, що надходить зі свердловини, на рідку і газову фази. Низькі температури одержують у результаті дроселювання газу, тобто використовується ефект Джоуля-Томсона за рахунок експлуатації високонапірних свердловин або від зовнішнього джерела холоду, тобто встановлення допоміжного обладнання. Для забезпечення НТС шляхом дроселювання газу на УКПГ існують певні вимоги, а саме: наявність газових або газоконденсатних свердловин з високими робочими тисками для створення значного перепаду тиску на всіх ступенях сепарації установки. У випадку невиконання даних вимог для забезпечення НТС на УКПГ встановлюють турбодетандерний агрегат (ТДА), дотискуючу компресорну станцію (ДКС), апарати повітряного охолодження (АПО), холодильні установки.

Результати техніко-економічних розрахунків, виконаних для деяких родовищ України свідчать, що застосування холодильних установок доцільно для родовищ з видобутком газу понад 1 млн.м<sup>3</sup>/доб. Для родовищ із видобутком 0,5–1 млн.м<sup>3</sup>/доб доцільно використовувати ДКС з дроселюванням газу або турбодетандером. На родовищах з видобутком менше 500 тис.м<sup>3</sup>/доб отримувати холод можна за допомогою малогабаритних турбодетандерів [2].

Для ефективної експлуатації установок низькотемпературної сепарації необхідно вдосконалювати технологічний процес. Зараз широкого застосування набуло встановлення в об'язку схеми УКПГ низькотемпературного турбодетандерного агрегату (НТДА).

Можна навести приклад використання ТДА при комбінованому виробництві електроенергії і холоду. На головних спорудах ГС Солоха ГПУ "Полтавагазвидобування" впроваджена комбінована утилізаційна детандерна енергетична установка УДЕУ-2500 виробництва ПАТ "Турбогаз", потужністю 2500 кВт. Вона призначена для отримання холоду на температурному рівні мінус 30 °С у схемі низькотемпературної абсорбції з одночасним виробленням електроенергії.

Впровадження ТДА дає змогу отримувати необхідну низьку температуру газу використовуючи менший перепад тиску, а також рекуперувати частку енергії газу, шляхом приведення в дію компресора.

За методом використання виробленої турбодетандером енергії слід відрізнити:

- а) турбодетандерні установки, які приводять в дію генератори електричного струму;
- б) турбодетандерні установки, які приводять в дію газовий компресор, який дотискує газ після сепараторів установок НТС.

Також досить ефективний метод дроселювання газу з використанням газових надзвукових ежекторів, у яких під час дроселювання потенціальна енергія високонапірного газу крім звичайного процесу зниження температури потоку використовується також на створення розрідження після сопла, яке можна

застосувати для утилізації газу з тиском значно меншим ніж в газопроводі в два-три рази, у залежності від тиску високонапірного газу, що подається на ежектор.

Слід відмітити, що на об'єктах ГПУ "Полтавагазвидобування" ефективно впроваджуються турбодетандерні установки та газові надзвукові ежектори в технологічних схемах збору і підготовки газу до транспортування [3].

Ефективність роботи установок НТС залежить від складу газу, тиску і температури процесу сепарації, кількості ступенів сепарації, характеристик обладнання тощо. Значення температури, до якої охолоджується газ, вибирається з метою забезпечення транспортування газу в однофазному стані та максимального вилучення вуглеводневих компонентів в рідкому стані.

На родовищах, які перебувають на завершальній стадії розробки для стабілізації видобування газу проводиться їх облаштування ДКС. За рахунок впровадження ДКС на УКПГ можна забезпечувати НТС з використанням дроселювання газу та забезпечити збільшення видобувних можливостей свердловин і, відповідно, газовіддачу родовища. Для оптимізації умов експлуатації низькодебітного фонду свердловин доцільним є облаштування родовищ малогабаритними ДКС (МДКС), що дозволить підвищити видобуток [4].

Іншим прикладом застосування НТС можна навести Краснокутський ЦВНГК, зокрема УКПГ Степового ГКР. Підготовка газу на УКПГ відбувається за схемою низькотемпературної сепарації у три ступені з отриманням низької температури за рахунок дроселювання газу та додаткового охолодження його у рекуперативному теплообміннику. У 2012 році технологічну схему УКПГ вдосконалено за рахунок встановлення турбодетандерного агрегату, а у 2018 році заплановано побудувати ДКС.

**Формулювання цілей статті.** Завдання цієї роботи полягає в аналізі вилучення рідких вуглеводнів з природного газу методом низькотемпературної сепарації та шляхи збільшення обсягу вилучення рідких вуглеводнів в умовах розробки родовищ на виснаження.

**Висвітлення основного матеріалу.** Більшість родовищ ПАТ "Укргазвидобування" виснажені і знаходяться на завершальній стадії розробки, тому виникають труднощі щодо стабільного видобування природного газу та вилучення рідких вуглеводнів на промислах. Дану проблему необхідно детально аналізувати, вивчати та шукати нові шляхи її вирішення.

Газоконденсатні свердловини Юліївського НГКР підключені до двох установок комплексної підготовки газу УКПГ-1, УКПГ-2 та до установки попередньої підготовки газу УППГ Східного блоку. Газ з УКПГ-1 та УППГ Східного блоку, а також від свердловин Юліївського НГКР надходить на УКПГ-2. Крім цього, на УКПГ-2 надходить газ від свердловин Скворцівського НГКР, Наріжниського НГКР та Недільного ГКР.

На УКПГ-2 Юліївського НГКР підготовки газу до транспортування здійснюється за рахунок НТС з використанням дроселювання газу. При цьому, для вилучення з газу рідких вуглеводнів, здійснюють охолодження товарної продукції свердловин за допомогою ДКС та турбодетандерного агрегату, що значно знижує температуру сепарації газу для їх вилучення.

До встановлення на УКПГ-2 низькотемпературного турбодетандерного агрегату параметри установки становили: тиск та температура першого ступеня сепарації  $P_1=7,0\dots6,5$  МПа,  $T_1=+5\dots+15$  °С, тиск і температура другого ступеня сепарації  $P_2=4,0\dots4,5$  МПа,  $T_2=-45\dots-50$  °С, тиск та температура в колекторі  $P_k=3,5\dots4,5$  МПа,  $T_k=+30\dots+50$  °С.

Для підвищення ефективності низькотемпературної сепарації (НТС) у 2003 році, технологічну схему УКПГ-2 вдосконалено за рахунок введення в експлуатацію турбодетандерного агрегату, що дозволяє отримати низькі температури мінус (55–60) °С. У зв'язку з цим встановлено низькотемпературний турбодетандерний агрегат НТДА-2,4-6,4-УХЛ4 виробництва ПАТ "Турбогаз", робота якого забезпечується автоматичною системою управління.

Після введення в експлуатацію на УКПГ-2 низькотемпературного турбодетандерного агрегату параметри установки становили: тиск та температура першого ступеня сепарації  $P_1=7,0\dots6,5$  МПа,  $T_1=+5\dots+15$  °С, тиск і температура другого ступеня сепарації  $P_2=6,0\dots6,2$  МПа,  $T_2=-35\dots-39$  °С, тиск і температура третього ступеня сепарації  $P_3=3,0\dots4,0$  МПа,  $T_3=-55\dots-60$  °С, тиск та температура в колекторі  $P_k=3,5\dots4,5$  МПа,  $T_k=+30\dots+50$  °С.

У [5] наведено технологічну схему УКПГ-2 Юліївського НГКР та описано процес низькотемпературної сепарації з одержанням холоду за рахунок НТДА.

Для збільшення вилучення пропан-бутанової фракції у 2007 році, модернізовано обладнання та впроваджено на УКПГ-2 технологію низькотемпературної абсорбції шляхом заміни існуючого сепаратора С-2 другого ступеня. Для впровадження абсорбційного методу на вході сепаратора С-2 після турбодетандерного агрегату встановлено контактний пристрій, через який проходить газ та впорскується через насадку



абсорбент. Як абсорбент запропоновано впорскувати стабільний конденсат. Вприск абсорбенту дозволить покращити виділення крапель рідини з газового потоку. Для цього стабільний конденсат набирається в ємність звідкілля за допомогою насоса подається на сепаратор С-2.

Для оптимізації експлуатації газоконденсатних свердловин та забезпечення надійного подавання газу з УКПГ-2 у магістральний газопровід при зміні тиску в газозбірному колекторі необхідно застосовувати додаткові заходи. Так, у 2012 році на головних спорудах Юліївського ЦВНГК побудована ДКС Юлівка. У склад даної ДКС входить два газоперекачувальних агрегати (ГПА) "Centaur-40" виробництва США (компанії SOLAR Turbines International Company). Завдяки цьому збільшено видобуток вуглеводнів по чотирьох родовищах – Юліївське, Скворцівське, Наріжнє, Недільне Юліївського ЦВНГК.

За період 08.2012–08.2013 (повний календарний рік) обсяги додаткового видобутку газу із групи родовищ Юліївського ЦВНГК за рахунок ДКС становили  $\sim 110$  млн.м<sup>3</sup>, конденсату  $\sim 6,400$  тис.т [6].

Після введення в експлуатацію на УКПГ-2 ДКС Юлівка параметри установки становили: тиск та температура першого ступеня сепарації  $P_1=4,0\dots3,0$  МПа,  $T_1=+5\dots+15$  °С, тиск і температура по виходу з ДКС  $P_{ДКС}=6,0\dots6,5$  МПа,  $T_{ДКС}=+25\dots+30$  °С, тиск і температура другого ступеня сепарації  $P_2=5,5\dots6,0$  МПа,  $T_2=-25\dots-30$  °С, тиск і температура третього ступеня сепарації  $P_3=3,0\dots4,0$  МПа,  $T_3=-45\dots-60$  °С, тиск та температура в колекторі  $P_{\kappa}=3,5\dots4,5$  МПа,  $T_{\kappa}=+35\dots+50$  °С.

Фахівцями Юліївського ЦВНГК щоденно проводиться аналіз параметрів технологічної установки з виробництва зріджених газів (ТУВЗГ) на УКПГ-2 та вносяться корективи щодо вибору оптимального режиму для вилучення планового обсягу пропан-бутанової фракції. На виконання планових показників впливає чимало чинників. Одним із яких є підвищення температури навколишнього середовища, що негативно впливає на забезпечення необхідного температурного режиму ТУВЗГ у весняно-літній період. Так, в літній період при температурі навколишнього середовища  $+35\dots+40$  °С спостерігається суттєве зниження обсягу вилучення пропан-бутанової фракції. Крім цього, на забезпечення обсягу вилучення пропан-бутанової фракції негативно впливає зниження продуктивності свердловин, а саме зниження дебіту газу. Враховуючи це працівниками Юліївського ЦВНГК приймаються невідкладні заходи, які заздалегідь визначені з урахуванням практичного досвіду.

На УКПГ-2 періодично виконують експериментальні дослідження щодо збільшення обсягу вилучення пропан-бутанової фракції. У зв'язку з цим виконували пониження тиску першого ступеня сепарації та зміни параметрів роботи ДКС та ТУВЗГ. Для низькотемпературної абсорбції використовували конденсат із різних УКПГ, УППГ. Крім цього, працівниками УкрНДІгазу для аналізу були відібрані проби конденсату. За результатами розрахунків визначений склад основних потоків, обсяги виробництва товарного газу, зрідженого пропан-бутану і стабільного газового конденсату, складено зведений матеріальний баланс. Для збільшення вилучення пропан-бутанової фракції на УКПГ-2 запропоновано літній та зимовий режим роботи установки [7].

Необхідно зазначити, що при НТС вилучення вуглеводневого конденсату із газу та осушування його від вологи здійснюється при низьких температурах до  $-30$  °С, а для вилучення пропан-бутану слід забезпечувати значно нижчі значення мінусових температур. За результатами експериментальних досліджень на УКПГ-2 встановлено, що при зниженні температури НТС від  $-30$  °С до  $-55$  °С збільшується вилучення пропан-бутанової фракції майже вдвічі. При підвищенні температури НТС вище  $-40$  °С суттєво знижується рівень вилучення пропан-бутанової фракції. Отже, для забезпечення стабільного рівня вилучення пропан-бутану слід забезпечувати температурний режим за рахунок великих значень мінусових температур (від  $-40$  °С та нижче).

Завдяки встановленню на УКПГ-2 НТДА, впровадженню технології низькотемпературної абсорбції, введення в експлуатацію ДКС, вибору оптимального режиму експлуатації свердловин, підключення нових свердловин та інших заходів забезпечується НТС для вилучення рідких вуглеводнів і одночасного осушування газу від вологи здійснюється при низьких температурах ( $-50\dots-60$  °С). Це дозволяє забезпечувати якісну підготовку газу, вилучати значний обсяг вуглеводневого конденсату та пропан-бутану.

На рисунку 1 наведено динаміку вилучення пропан-бутану на УКПГ-2 Юліївського НГКР з 2002 по 2016 роки.

У процесі розробки Юліївського НГКР на виснаження видобуто понад 80 % запасів газу, тому відбувається зниження пластового тиску, і відповідно робочих тисків та дебітів свердловин, що впливає на обсяг вилучення пропан-бутану на УКПГ-2. На даний час на УКПГ-2 забезпечуються планові показники вилучення рідких вуглеводнів та необхідна якість газу за рахунок низькотемпературної сепарації.

У подальшому в умовах розробки виснажених газоконденсатних родовищ спостерігається тенденція зниження видобутку вуглеводнів, тому запропонувати один ефективний захід для забезпечення стабільного вилучення рідких вуглеводнів буде недостатньо. Для вирішення даної проблеми доцільно підходити комплексно, в першу чергу проаналізувати рух газу з пласта до установки підготовки газу, а саме пласт - привибійна зона – свердловина – шлейф – УКПГ. Після цього запропонувати заходи щодо підвищення

ефективності експлуатації свердловин, дослідження сепараційного обладнання та низки технічних рішень пов'язаних із прокладанням додаткових газопроводів та виконанням переобв'язки обладнання.

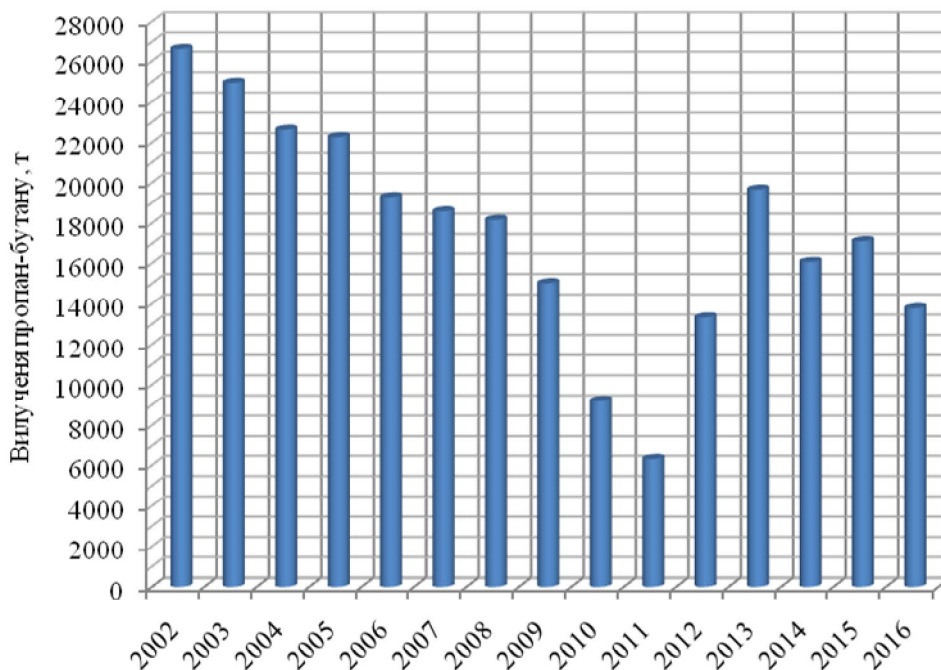


Рисунок 1 – Динаміка вилучення пропан-бутану на УКПГ-2 Юліївського НГКР з 2002 по 2016 роки

Наступним етапом забезпечення збільшення вилучення рідких вуглеводнів на УКПГ-2 доцільно вирішувати спільно багатьма різноплановими заходами. Важливо акцентувати увагу на створення дієвих заходів щодо стабілізації видобутку по свердловинах Юліївського НГКР, Скворцівського НГКР, Наріжнського НГКР, Недільного ГКР. Враховуючи вище викладене доцільно буде виконати наступні комплексні заходи:

- а) оптимізацію умов експлуатації свердловин;
- б) визначити гідравлічний стан міжпромислових газопроводів;
- в) проведення досліджень сепараційного обладнання першого та другого ступеня сепарації на УКПГ-2;
- г) прокладання додаткових газопроводів та проведення переобв'язки існуючих технологічних ліній на вхідних ГО-1-1, ГО-1-2, ГО-1-3, ГО-2, ГО-3 та замірних ГЗ-1, ГЗ-2 сепараторах УКПГ-2.

Розглянемо шляхи оптимізації умов експлуатації свердловин:

- зниження робочих та вхідних тисків свердловин на вході в УКПГ-2;
- вибір оптимального режиму роботи ДКС Юліївка;
- розроблено програму проведення закачування розчину ПАР 4,8-5,1 % концентрації у газоконденсатні свердловини: Юліївського НГКР (Св. 50, 56, 60, 61, 65, 66, 69, 73, 77, 78, 80, 83, 85), Скворцівського НГКР (Св. 29, 30, 78, 80), Наріжнського НГКР (Св. 50). Впровадження даного заходу дозволить забезпечити винесення рідини із свердловин на поверхню, стабільну їх експлуатацію, а також орієнтовно можна очікувати додатковий видобуток газу близько 10 %;
- розроблено програму використання твердих ПАР у газоконденсатних свердловинах: Юліївського НГКР (Св. 33, 67, 53, 58, 57, 63, 68, 70, 83), Скворцівського НГКР (Св. 31, 78, 80), Наріжнського НГКР (Св. 21). Впровадження даної програми дозволить забезпечити стабільну їх експлуатацію, а також орієнтовно можна очікувати додатковий видобуток газу близько 12 %;
- оптимізація експлуатації свердловин 50, 51, 56, 58, 60, 61, 73 Юліївського НГКР за рахунок заміни існуючої колони НКТ умовним діаметром 73 мм на менший діаметр ліфтових труб 60 мм дозволить забезпечити необхідну швидкість газу на вході ліфтових труб для винесення рідини з вибою на поверхню;

- оптимізація експлуатації свердловин 65, 68, 77 Юліївського НГКР за рахунок заміни існуючої колони НКТ умовним діаметром 73 мм на менший діаметр ліфтових труб 48 мм дозволить забезпечити мінімально-необхідний дебіт для винесення рідини на поверхню;

- оптимізація роботи чотирьох свердловин, що експлуатуються на УППГ Східного блоку і працюють спільно 80 і 32 по одному шлейфі та 84 і 23 по іншому за рахунок експлуатації їх по індивідуальних шлейфах;

- використання колтюбінгових установок для видалення рідини з вибою та проведення інтенсифікації видобутку вуглеводнів на свердловинах 73, 53, 33, 59, 89 Юліївського НГКР. Завдяки цьому можна очікувати додатковий видобуток газу близько 20 %;

- будівництво ДКС на УППГ Східного блоку свердловин ЮНГКР дозволить понизити робочий та вхідний тиск, забезпечити подачу газу по міжпромислових газопроводах на УКПГ-2 та вибрати оптимальний режим експлуатації свердловин;

- будівництво ДКС на УКПГ-1 Скворцівського НГКР для оптимізації експлуатації свердловин та забезпечення подачі газу по міжпромислому газопроводі;

- встановлення МДКС на свердловині 89 Юліївського НГКР, що експлуатується по шлейфі довжиною понад 5 км;

- свердловини, що експлуатуються з високим водним фактором доцільно пустити на УКПГ-1 або УКПН по міжпромислому газопроводу для очищення газу від рідини, а газ пустити на УКПГ-2;

- оптимізувати періодичну експлуатацію свердловин за рахунок автоматизованої зупинки і пуску шляхом монтажу системи регулювання. За допомогою системи регулювання, змонтованої на вхідних нитках, можна регулювати режим роботи свердловин на установці підготовки газу [8];

- оптимізувати періодичну експлуатації двох, трьох газових або газоконденсатних свердловин, що підключені до одного шлейфу. У зв'язку з цим запропоновано встановити на усті комплекс регулювання роботи свердловин (КРПС) для забезпечення надійної експлуатації свердловин. За допомогою КРПС можна забезпечити регулювання режиму роботи, як однієї свердловини, так і декількох індивідуально, що підключені до одного шлейфу. Комплекс регулювання роботи свердловин може бути виконаний на приладах з електричним та пневматичним вихідним або сприймаючим уніфікованим аналоговим сигналом.

Такий підхід дозволяє експлуатувати декілька свердловин, що підключені до одного шлейфу незалежно одна від одної, цим самим забезпечити можливість регулювання роботи свердловин до певних необхідних параметрів [9, 10].

Проведено гідравлічний розрахунок міжпромислових газопроводів по яких газ подається на УКПГ-2. За результатами розрахунку встановлено наступне:

- міжпромисловий газопроводів з УППГ Наріжнського НГКР зовнішнім діаметром  $\varnothing$  114 мм (швидкість газу 10 м/с, коефіцієнт гідравлічної ефективності 98 %);

- міжпромислові газопроводи з УППГ Східного блоку свердловин, тобто два зовнішнім діаметром  $\varnothing$  114 мм та один зовнішнім діаметром  $\varnothing$  159 мм (швидкість газу 3,5 м/с, коефіцієнт гідравлічної ефективності 55 %);

- міжпромисловий газопроводів з УКПГ-1 Скворцівського НГКР зовнішнім діаметром  $\varnothing$  159x114 (швидкість газу 8 м/с, коефіцієнт гідравлічної ефективності 96 %).

Аналізуючи вище наведені результати, необхідно підвищити коефіцієнт гідравлічної ефективності міжпромислових газопроводів з УППГ Східного блоку свердловин, у зв'язку з цим слід вибрати оптимальний режим їх експлуатації для запобігання накопичення забруднень. Для цього необхідно розробити заходи для забезпечення необхідної швидкості газового потоку по міжпромислових газопроводах.

У процесі експлуатації газоконденсатних свердловин виникають різні ускладнення, що може негативно вплинути на НТС. Одним із негативних факторів може бути збільшення кількості пластової води в продукції свердловин, тому для забезпечення температурного режиму та недопущення зниження якості газу доцільним буде вдосконалити сепараційне обладнання.

Виробничими вимогами до сепараторів є висока продуктивність, ефективна робота в широкому діапазоні навантажень за газовою та рідинною фазами. Альтернативним шляхом вирішення проблеми є модернізація існуючого сепараційного обладнання, якщо це можливо, а в іншому випадку – його заміни [11]. Отже, запропоновано розглянути наступне:

- дослідити умови експлуатації сепараційного обладнання, режими роботи апаратів першого ступеня, зокрема вхідних сепараторів ГО-1-1, ГО-1-2, ГО-1-3, ГО-2, ГО-3 при існуючих умовах навантаження по газу та рідині;

– дослідити режим роботи вертикального сепаратора ГО-4 (ГСВ 1000-160) обладнаного контактними елементами;

– провести ревізію контактних елементів у сепараторі ГО-4, зняти встановлені і замінити на нові;

– дослідити умови експлуатації сепараційного обладнання, режими роботи сепаратора другого ступеня С-1 при існуючих умовах навантаження по газу та рідині;

– виконати техніко-економічне обґрунтування встановлення додаткового сепараційного обладнання на першій ступені УКПГ-2;

Крім цього, необхідно виконати низку технічних рішень пов'язаних з монтажем додаткових газопроводів від установки відключаючих пристроїв (вхідних газопроводів) до сепараторів для технологічної можливості залучення в роботу замірних сепараторів та здійснення рівномірного навантаження на всі вхідні сепаратори. Для цього необхідно виконати наступне:

– виконати рівномірний перерозподіл потоків газу на вхідні сепаратори ГО-1-1, ГО-1-2, ГО-1-3, ГО-2, ГО-3 шляхом монтажу додаткових газопроводів від установки відключаючих пристроїв до якої підключені свердловини;

– виконати переобв'язку замірних сепараторів ГЗ-1, ГЗ-2 для їх роботи спільно з вхідними сепараторами;

Впровадження цих комплексних заходів дозволить збільшити обсяг вилучення рідких вуглеводнів та забезпечувати стабільну подачу газу споживачу.

Необхідно сказати, що найбільш ефективним шляхом підвищення видобутку газу і вилучення рідких вуглеводнів без впливу на привибійну зону свердловин на УКПГ-2 Юліївського НГКР є введення в експлуатацію дотискувочої компресорної станції. Завдяки ДКС відбулося нарощення видобування вуглеводнів та буде забезпечуватися стабілізація видобування в подальшому.

### Висновки:

1 На УКПГ-2 Юліївського НГКР отримано практичний досвід та позитивний ефект від підвищення ефективності НТС за рахунок встановлення НТДА, введення в експлуатацію ДКС, що дозволяє забезпечувати стабільне вилучення рідких вуглеводнів, а також видобуток природного газу. Для збільшення вилучення пропан-бутанової фракції впроваджено технологію низькотемпературної абсорбції.

2 У процесі розробки газоконденсатних родовищ по мірі виснаження відбувається зниження дебітів та робочих тисків на усті свердловин, що негативно впливає на забезпечення НТС для вилучення пропан-бутанової фракції. При підвищенні температури НТС вище  $-40$  °С необхідно розглядати різні шляхи її зниження, оскільки різко знижується рівень вилучення пропан-бутанової фракції. Для цього запропоновано виконати комплексні заходи щодо оптимізації умов експлуатації свердловин, визначити гідравлічний стан міжпромислових газопроводів, проведення досліджень сепараційного обладнання першого та другого ступенів сепарації УКПГ-2, прокладання додаткових газопроводів та проведення переобв'язки існуючих технологічних ліній на вхідних та замірних сепараторах.

3 Для підвищення вилучення рідких вуглеводнів в процесі промислової переробки вуглеводневої продукції рекомендується впровадження сучасної техніки та технології виробництва на основі відповідних техніко-економічних обґрунтувань.

### Література

1. Воловецький В.Б., Щирба О.М., Витязь О.Ю. Покращення підготовки газу на УКПГ-1 Юліївського НГКР шляхом вдосконалення сепараційного обладнання // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – Івано-Франківськ: ІФНТУНГ. – 2011. – Вип. 2 (39). – С. 86–92.

2. Малітовський Р.В. Залежність залишкового вмісту вуглеводнів  $C_{5+}$  в товарному газі УКПГ від складу видобувної газоконденсатної системи // Проблеми нафтогазової промисловості: Зб. наук. праць. Вип. 5. – Київ, «ДП Науканафтогаз», 2007. – С. 609–611.

3. Синельник Р.А. Шляхи ефективного використання внутрішньої енергії природного газу на об'єктах газоконденсатовидобутку // Проблеми нафтогазової промисловості: Зб. наук. праць. Вип. 5. – Київ, «ДП Науканафтогаз», 2007. – С. 566–571.

4. Нестеренко О.Г., Бікман Є.С., Кривуля С.В., Жарков П.С. Перспективи впровадження малогабаритних ДКС (МДКС) з метою стабілізації видобутку газу з родовищ України // Компресорное и энергетическое машиностроение. – Суми: 2015. – Вип 1 (39). С. 1–6.

5. Воловецький В.Б., Фрайт М.В., Витязь О.Ю., Щирба О.М. Стабілізація видобутку газу, конденсату та вилучення пропан-бутанової фракції на Юліївському НГКР // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – Івано-Франківськ: ІФНТУНГ. – 2008. – Вип. 1 (26). – С. 82–86.
6. Фик М.І. Уточнення розрахунку ефективності роботи ДКС в умовах фактичних термоградієнтів та сучасних покриттів НКТ // Нафтогазова галузь України. - 2014. – Вип. 1. – С. 25–28.
7. Ярошенко І.І., Блинникова О.В., Сойма В.Д. Підвищення видобутку зрідженого газу на Юліївській УКПГ-2 з використанням нестабільного конденсату з УППГ Східного блоку Юліївського цеху з видобутку нафти, газу і конденсату // Питання розвитку газової промисловості України: зб. наук. праць. Вип. XXXIX. – Х.: УкрНДІгаз, 2011. – С. 252–257.
8. Воловецький В.Б., Щирба О.М., Витязь О.Ю., Дорошенко Я.В. Збільшення обсягів відбору газу в умовах періодичної експлуатації газоконденсатних свердловин // Науковий вісник ІФНТУНГ. – Івано-Франківськ: ІФНТУНГ. – 2013. – Вип. 2 (35). – С. 111–120.
9. Воловецький В.Б., Коцаба В.І., Дьомін А.В., Щирба О.М., Гнітко А.В., Василенко С.В. Способи регулювання роботи газоконденсатних свердловин в умовах періодичної експлуатації // Питання розвитку газової промисловості України: зб. наук. праць. Вип. XLIV. – Х.: УкрНДІгаз, 2016. – С. 131–136.
10. Воловецький В.Б., Коцаба В.І., Витязь О.Ю., Щирба О.М., Дьомін А.В., Гнітко А.В., Василенко С.В. Особливості експлуатації газових та газоконденсатних свердловин на завершальній стадії розробки родовищ // Науковий вісник ІФНТУНГ. – Івано-Франківськ: ІФНТУНГ. - 2016. – Вип. 2 (41). – С. 39–51.
11. Воловецький В.Б., Щирба О.М., Витязь О.Ю. Розроблення комплексних заходів, спрямованих на підвищення ефективності видобування вуглеводнів при розробці родовищ на виснаження // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – Івано-Франківськ: ІФНТУНГ. – 2014. – Вип. 3 (52). – С. 154–165.

УДК 622.279

Воловецкий В.Б., Фрайт Н.В., Щирба О.Н., Витязь О.Ю., Коцаба В.И., Величко В.В.

#### **ПЕРСПЕКТИВЫ УВЕЛИЧЕНИЯ ОБЪЕМА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА НА УКПГ-2 ЮЛЬЕВСКОГО НГКМ**

На УКПГ-2 Юльевского НГКМ извлечение жидких углеводородов осуществляется методом низкотемпературной сепарации. Для обеспечения стабильного объема извлечения пропан-бутана введен в эксплуатацию турбодетандерный агрегат и внедрена технология низкотемпературной абсорбции. Построена дожимная компрессорная станция, что позволило увеличить добычу природного газа и жидких углеводородов. Следующим этапом обеспечения высокого уровня извлечения углеводородного конденсата и пропан-бутана является внедрение комплексных мероприятий, которые предусматривают увеличение добычи углеводородов, проведение исследований сепарационного оборудования первой и второй ступени сепарации УКПГ-2, прокладку дополнительных газопроводов и проведение переобвязки существующих технологических линий на входящих и замерных сепараторах.

Volovetskyi V.B., Frait M.V., Shchyryba O.M., Vytyaz O.U., Kotsaba V.I., Veluchko V.V.

#### **PROSPECTS OF INCREASING THE EXTRACTION RATES OF LIQUID HYDROCARBONS FROM NATURAL GAS AT CGTP-2 OF YULIYIVSKYI OGCF**

At the complex gas treatment plant CGTP-2 of Yuliyivskiy oil-gas condensate field (OGCF) liquid hydrocarbons are extracted by means of low temperature separation. To provide the stable extraction rates of propane-butane the turbo expanding assembly has been put into operation, the low-temperature absorption technology has been introduced. The construction of the booster compressor station has helped to increase the production of natural gas and liquid hydrocarbons. The next stage in increasing the extraction rates of the hydrocarbon condensate and propane-butane is the introduction of complex measures that presuppose increasing the hydrocarbons production, testing the separation equipment of the first and second separation stages at CGTP-2, laying additional gas pipelines and re-piping the existing processing lines at inlet and metering separators.

Гомеля М.Д., Вембер В.В., Камаєв В.С., Петриченко А.І., Кійченко О.Ю.

**ОПТИМІЗАЦІЯ УМОВ ФОРМУВАННЯ БІОПЛІВКИ ПРИ ОЧИЩЕННІ ВОДИ  
ВІД СПОЛУК АЗОТУ**

**Вступ.** В результаті інтенсивного розвитку промисловості та урбанізації постійно зростає кількість води, що потребує людство для забезпечення належного рівня існування, причому основним джерелом водопостачання є поверхневі водойми. Разом із цим збільшується кількість господарсько-побутових скидів, що містять шкідливі компоненти органічного та неорганічного походження [1].

На даний час однією з головних проблем в області очищення природних та стічних вод є видалення з них біогенних елементів – сполук азоту і фосфору, що викликають евтрофікацію водних об'єктів [2]. Основною причиною забруднення водойм біогенними елементами є недостатній ступінь очищення стічних вод промислових і комунальних підприємств, тваринницьких комплексів та сільського господарства. Необхідність видалення біогенних елементів також зумовлюється тим, що наявність сполук фосфору й азоту викликає біологічне обростання трубопроводів, колекторів і іншого каналізаційного устаткування, а присутність амонійного азоту, нітритів і нітратів призводить до розвитку корозійних процесів.

На сьогодні найбільш вживаним способом очищення води від сполук азоту вважається біологічний метод. Традиційні технологічні схеми біологічного розкладу амонію вимагають участі двох мікробіологічних процесів – нітрифікації (окислення іонів амонію до нітрат-іонів) і денітрифікації (відновлення нітрат-іонів до газоподібного азоту). Але ці процеси мають протилежні вимоги щодо присутності у водному середовищі кисню, органічних сполук та деяких інших параметрів. Тому найбільш перспективною вважається комбінована система очищення від азоту, де процеси нітрифікації та денітрифікації відбуваються в одній споруді (біореакторі) одночасно [3, 4].

Найбільший інтерес та перспективу в цьому напрямку мають природні та дешеві методи біологічної очистки, що являють собою інтенсифікацію природних процесів розкладання органічних сполук мікроорганізмами в аеробних та анаеробних умовах. Але наразі в більшості сучасних робіт підкреслюється нерозуміння основних процесів, які відбуваються в середині біологічних реакторів, що не дозволяє створити ефективні технології вилучення сполук азоту із природних та стічних вод [5].

**Визначення основних параметрів для нарощування мікробіоценозу**

Дослідження проводили у 3 цикли в періодичних стаціонарних біореакторах об'ємом 0,5–1,25 дм<sup>3</sup>. Регулярно кожні 1–7 діб відбирали проби для аналізу, контролюючи при цьому показники рН, температуру, концентрацію іонів амонію, нітрит- та нітрат- іонів [6–8]. Дослідження впливу температури на швидкість процесу елімінації іонів амонію проводили в інтервалі температур від 13 до 32 °С. Для отримання накопичувальних культур бактерій-нітрифікаторів та денітрифікаторів використовували селективні середовища Виноградського та Гільтая [9]. Визначення відносної чисельності аеробних та анаеробних мікроорганізмів в різних зонах реакторів проводили методом граничних розведень.

Формування специфічної мікрофлори, здатної до максимально швидкого та глибокого вилучення забруднювачів з води, є одним з найскладніших та найтриваліших етапів при розробці технологій, що ґрунтуються на біологічних методах очистки. Тому на першому етапі досліджень ми провели вивчення доцільності вилучення окремих фізіологічних груп мікроорганізмів та їхніх асоціацій з різних середовищ та екологічних зон. Нами порівнювалася якість інокуляційного матеріалу, отриманого з ґрунтової суспензії, активного мулу, гіполімніотичної зони озера, а також асоціація мікроорганізмів, одержаних методом накопичувальної культури. Критерієм якості вважали швидкість утилізації амонійних сполук при первинному завантаженні біореактора (без попередньої адаптації культур до високих концентрацій іонів амонію). Початкова концентрація модельної води за амонієм складала 637,5 мг/дм<sup>3</sup>.

В порядку зниження потенційних можливостей до вилучення сполук амонію, вивчені інокуляти можна розмістити в наступній послідовності: мікробний консорціум з гіполімніотичної зони озера > активний мул > ґрунтова мікрофлора > мікроорганізми, отримані методом культур накопичення нітри- та денітрифікаторів (рис. 1). Так, в окремих реакторах максимальне зниження концентрації іонів амонію за семидобовий період при використанні мікроорганізмів, виділених з глибинних шарів озера, досягало 67,5 мг/дм<sup>3</sup>.

На формування біоплівки суттєво впливає геометрія та структура поверхні, на якій відбувається її нарощування. Тому, на наступному етапі ми проводили порівняння різних типів завантаження реактора, серед яких були наступні: різні фракції кремнезему, глина, керамзит та пінополістирольне завантаження, а також комбінація даних матеріалів.

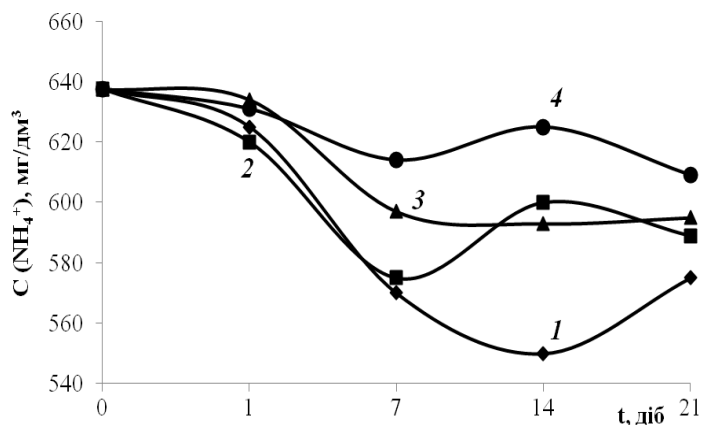


Рисунок 1 – Ефективність вилучення іонів амонію з модельної води мікроценозами, отриманими з різних середовищ та екологічних зон: 1 – гіполімніотична зона озера; 2 – активний мул з очисних споруд; 3 – ґрунтова мікрофлора; 4 – мікроорганізми, отримані методом культур накопичення нітри- та денітрифікаторів

Як видно з представлених рисунків (рис. 2–4), найкращим типом завантаження біореактора виявилось поєднання глини з пінополістирольними блоками. Саме така комбінація призводила до найвищого ступеня вилучення іонів амонію з води за найбільш короткі терміни. Дану серію дослідів проводили на тлі адаптації культур до нарощування концентрації іонів амонію в середовищі культивування.

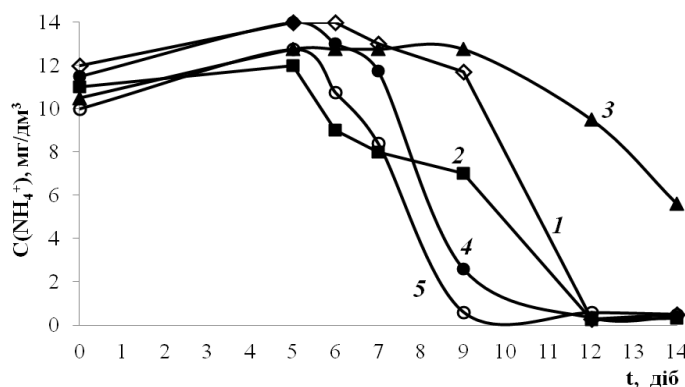


Рисунок 2 – Кінетика вилучення іонів амонію з модельної води мікроценозом лімніону, імобілізованим на різних типах завантаження: 1 – завантаження відсутнє; 2 – керамзитові гранули; 3 – керамзит+глина; 4 – пінополістирольні блоки; 5 – пінополістирол+глина

В процесі адаптації культур до підвищення концентрації амонію у воді (початковий вміст іонів  $\text{NH}_4^+$  – 10–12  $\text{mg/dm}^3$ ), вилучення останнього проходило більш швидкими темпами, але тенденція щодо розподілу ефективності роботи мікроценозу біореактора відносно певного типу завантаження не змінилася (рис. 3).

Після проведення кореляційного аналізу пінополістирольні блоки були обрані в якості основного компонента завантаження біореактора аеробно-анаеробного типу для вилучення іонів амонію при початковому вмісті іонів  $\text{NH}_4^+$  – 21,75–23,5  $\text{mg/dm}^3$ .

Для підсилення очисного ефекту до реактору окрім пінополістиролу вводили додаткові компоненти (глину та керамзит в різних співвідношеннях), що дозволило розділити робочу зону на частини, які різнилися за низкою фізико-хімічних умов, основною з яких є концентрація кисню, а також надавали можливість клітинам мікроорганізмів імобілізуватись в оптимальному для себе оточенні (рис. 4).

В процесі адаптації мікроценозу біореактора до нарощування концентрації амонію (початковий вміст іонів  $\text{NH}_4^+$  – 42–48  $\text{mg/dm}^3$ ), нами також проводився контроль за співвідношенням в його робочій зоні основних фізіологічних груп мікроорганізмів: аеробних та анаеробних бактерій, мікроскопічних грибів та ін. В результаті 3-місячних спостережень за даним показником було виявлено наступні зміни в динаміці мікробних популяцій, які супроводжували процеси підвищення ефективності вилучення амонію з води:

1) На початку культивування з води було вилучено 10 видів аеробних та 2 види анаеробних бактерій, а також один вид мікроскопічного гриба, який було віднесено до родини *Moniliaceae*; загальне мікробне число, отримане методом посіву на поживні середовища, складало при цьому  $4,7 \cdot 10^5$  КУО/ $\text{dm}^3$  (при від-

борі зразків води з центральної частини біореактора, в якій переважали незакріплені (неіммобілізовані) на носії мікроорганізми).

2) Після підбору оптимального завантаження біореактора та 3-місячної адаптації мікроценозу до підвищеного рівня іонів амонію, у біореакторі з високим рівнем вилучення амонію кількість видів мікроорганізмів знизилась вдвічі, при цьому відсоток анаеробної мікрофлори зберігся приблизно на тому ж самому рівні; загальне мікробне число (при відборі зразків з тієї ж частини реактора) суттєво зросло і становило  $2,4 \cdot 10^7$  КУО/дм<sup>3</sup>.

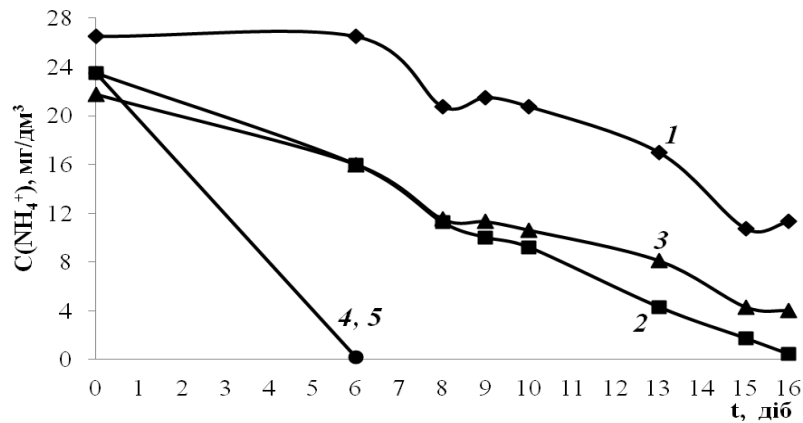


Рисунок 3 – Кінетика вилучення іонів амонію з модельної води мікроценозом лімніону, іммобілізованим на різних типах завантаження: 1– завантаження відсутнє; 2– керамзитові гранули; 3– керамзит+глина; 4 – пінополістирольні блоки; 5 – пінополістирол+глина

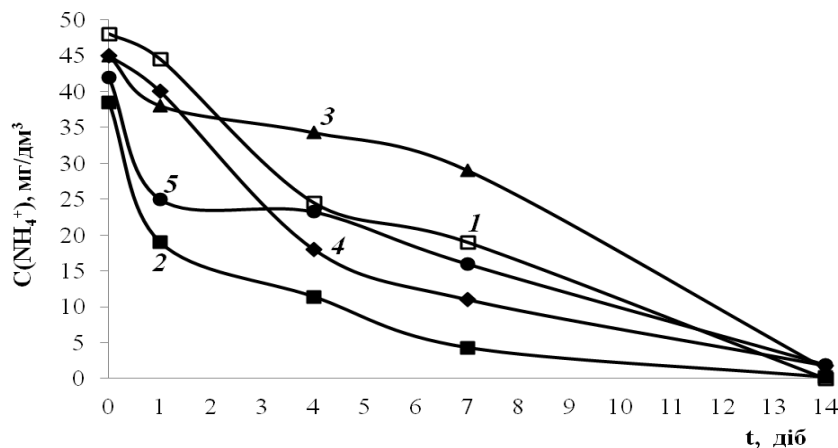


Рисунок 4 – Кінетика вилучення іонів амонію з модельної води мікроценозом лімніону, іммобілізованим на різних типах завантаження: 1 – пінополістирольні блоки; 2 – пінополістирол+глина; 3 – пінополістирол+керамзит; 4 – пінополістирол+керамзит+глина; 5 – глина

**Висновки.** В роботі досліджена можливість інтенсифікації процесів вилучення сполук амонію з води за умови проведення процесів нітрифікації та денітрифікації в межах одного реактору.

Вивчено доцільність вилучення окремих фізіологічних груп мікроорганізмів та їхніх асоціацій з різних середовищ та екологічних зон. Встановлено, що середовищем, в межах якого формується мікробне співтовариство, найбільш придатне для ефективного вилучення з води іонів амонію методом одночасної нітри-денітрифікації, є гіполімніотична зона водоїм.

Проведено порівняння різних матеріалів завантаження щодо їхнього впливу на ефективність вилучення мікроценозом біореактора іонів амонію з води. Показано, що найкращим завантаженням для аеробно-анаеробного біореактору є полістирольні блоки з додаванням глинистих мінералів.

Досліджено також зміни в динаміці мікробних популяцій, що супроводжували процеси підвищення ефективності вилучення амонію з води. Так, в результаті 3-місячної адаптації мікроценозу біореактору до підвищеного рівня іонів амонію зафіксовано зниження кількості видів мікроорганізмів у біореакторі вдвічі при збереженні відсотку анаеробної мікрофлори та збільшенні загального мікробного числа. Це свідчить про те, що в процесі формування ефективного консорціуму мікроорганізмів, здатних вилучати іони амо-



нію з водного середовища, відбувається значна перебудова видових та функціональних зв'язків у співтоваристві.

#### Література

1. Сухарев С. М. Основи екології та охорони довкілля: навчальний посібник [для студ. вищ. навч. закл.] / С. М. Сухарев, С. Ю. Чундак, О. Ю. Сухарева. – К.: Центр навчальної літератури, 2006. – 394 с.
2. Айрапетян Т. С. Конспект лекцій з дисципліни «Спецкурс з очистки стічних вод» [для студ. вищ. навч. закл.] / Т. С. Айрапетян; Харк. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Х.: ХНУМГ, 2014. – 90 с.
3. Хенце М. «Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы: Пер. с англ. / Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э. – М.: Мир, 2004. – 480 с.
4. Безкровна М. В. Очищення стічних вод від мінерального азоту в проточних біореакторах: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 21.06.01 / Безкровна Марина Вікторівна; Донецький національний університет. – Д., 2009. – 22 с.
5. Нездоймінов В. І. Одномулова нітрифікація-денітрифікація в біологічних реакторах із затопленою ерліфтною системою аерації: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.04 / Нездоймінов Віктор Іванович; Донбаська національна академія будівництва і архітектури. – Макіївка, 2013. – 34 с.
6. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. / Г. Шарло; пер. с франц. – М.: Химия, Ч. 2. – 1969. – 1206 с.
7. Лурье Ю. Ю. Унифицированные методы анализа вод: Издание 2-е исправленное. – М.: Химия, 1973. – 376 с.
8. Національний стандарт України: Визначення активності іонів калію, амонію, нітрату і хлору потенціометричним методом / Держспоживстандарт України: Видання офіційне: ДСТУ 4725:2007; БЗ №10–2006/679; Міністерство аграрної політики України; Технічний комітет «Ґрунтознавство» (ТК 142); Національний науковий центр «Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О. Н. Соколовського». – Київ, 2008. – 18 с.
9. Векірчик К.М. Практикум з мікробіології: Навч. посібник. – К.: Либідь, 2001. – 143 с.

УДК 628.358

Гомеля Н.Д., Вембер В.В., Камаев В.С., Петриченко А.И., Кийченко А.Ю.

#### ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ БИОПЛЕНКИ ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДЫ ОТ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА

В работе исследована возможность интенсификации процессов извлечения соединений аммония из воды при условии проведения процессов нитрификации и денитрификации в пределах одного реактора. Проведено сравнение различных материалов загрузки по их влиянию на эффективность извлечения микроэнозом биореактора ионов аммония из воды. Исследованы также изменения в динамике микробных популяций, сопровождавшие процессы повышения эффективности извлечения аммония из воды. Самая высокая эффективность разложения ионов аммония характерна для микроорганизмов, выделенных из глубинных слоев озера, а лучшим грузкой для аэробно-анаэробного биореактора является полистирольные блоки с добавлением глинистых минералов.

Gomelya N.D., Vember V.V., Kamaev V.S., Petrychenko A.I., Kiichenko A.YU.

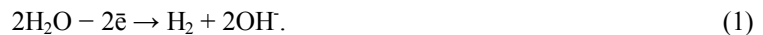
#### OPTIMIZATION OF BIOFILM FORMATION CONDITIONS DURING WATER PURIFICATION FROM NITROGEN COMPOUNDS

The possibility of intensifying the processes of extracting ammonium compounds from water under the condition that nitrification and denitrification processes are carried out within one reactor is investigated. A comparison of the different loading materials on their effect on the microenocenosis of the bioreactor extraction of ammonium ions from water has been performed. Changes in the dynamics of microbial populations that accompanied the processes of increasing the efficiency of ammonium extraction from water were also studied. The highest efficiency of decomposition of ammonium ions is characteristic for microorganisms isolated from the deep layers of the lake, and the best loading for the aerobic-anaerobic bioreactor is polystyrene blocks with the addition of clay minerals.

**ПЕРЕРОБКА РОЗЧИНІВ ХЛОРИСТОГО НАТРІЮ З ОТРИМАННЯМ ХЛОРИДІВ АЛЮМІНІЮ**

Проблема забезпечення населення України якісною питною водою є однією з найбільш актуальних на сьогоднішній день. Особливо критична ситуація склалась в промислових регіонах країни, де, поряд з дефіцитом води, спостерігається потужне антропогенне навантаження на водні об'єкти.

Значний відсоток забруднюючих вод припадає на шахтні води та високомінералізовані стічні води, що утворюються в баромембранних процесах водопідготовки. На сьогоднішній день ефективної та безпечної технології переробки таких вод не існує. Метою наших досліджень є розробка методів переробки високомінералізованих розчинів з отриманням корисних сполук та реагентів за допомогою електрохімічних методів. В своїх експериментах ми використовували дво- та трикамерні електролізери різних конструкцій. Трикамерний електролізер з катіонною та аніонною мембранами дає можливість переробляти розчини хлориду натрію різної концентрації з отриманням розчинів лугу та активного хлору. Проте, на відміну від сульфату натрію [1, 2], де в католіті концентрується луг, а в аноліті сірчана кислота, при електролізі хлориду натрію в аноліті можливе утворення активного хлору та інших його окислених сполук з домішками соляної кислоти. При цьому значна частина хлору втрачається за рахунок дегазації Cl<sub>2</sub> та ClO<sub>2</sub>. Вирішити дану проблему можна за рахунок зв'язування окислених сполук хлору на аніоніті. Іншим цікавим варіантом є отримання стабільних сполук хлору, які в подальшому можна використовувати. Наприклад, отримувати хлориди алюмінію при використанні алюмінієвого аноду. В цьому випадку при розміщенні розчину хлориду натрію в центральній робочій камері, в катодній камері буде концентруватись луг за рахунок дифузії іонів натрію в катодну область і утворення гідроксид-аніонів при відновленні води з утворенням водню (реакція 1).



В анодній області буде утворюватись розчин хлориду алюмінію при розчиненні металевого алюмінію та за рахунок дифузії хлорид-аніонів із робочої камери в анодну область.

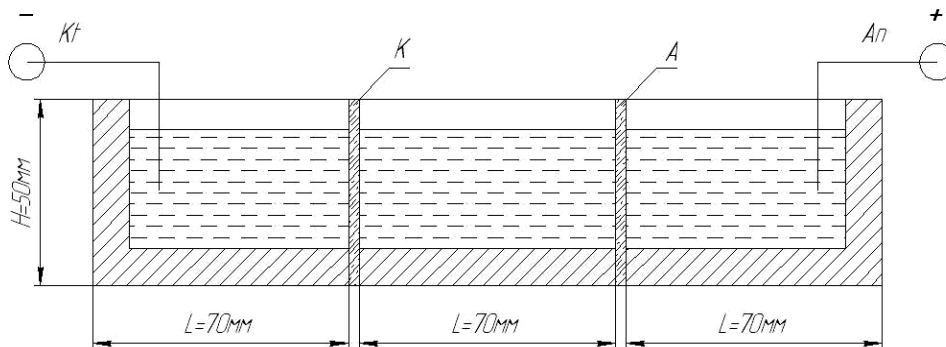


Рисунок 1 – Трикамерний електролізер  
 K<sub>t</sub> – катод із легваної сталі 12X18Н10Т; A<sub>n</sub> – анод із алюмінію, А – аніонообмінна мембрана МА-41,  
 К – катіонообмінна мембрана МК-40, S<sub>a</sub> = S<sub>k</sub> = 0,12 дм<sup>2</sup>, J = 4,17 А/дм<sup>2</sup>

Для запобігання пасивування алюмінію в нейтральному середовищі за рахунок утворення не електропровідної оксидної плівки в аноліт додавали соляну кислоту в концентрації 0,5 мг-екв/дм<sup>3</sup>. При цьому рН розчину був на рівні 3,1.

Як видно з рис. 2 при анодній щільності струму 4,17 А/дм<sup>2</sup> за 2,5 години концентрація хлориду натрію в робочій камері знижувалась з 160 мг-екв/дм<sup>3</sup> (≈ 10 г/дм<sup>3</sup>) до 0,5 мг-екв/дм<sup>3</sup> (≈ 29 мг/дм<sup>3</sup>). Вихід за струмом лугу був на рівні 65–69 %, дифузії хлоридів на рівні 60–95 %, а розчинення алюмінію на рівні 89–100 %. Очевидно певне зниження виходу за струмом пов'язане із значним зниженням концентрації солі в робочій області. Так, концентрація хлориду натрію за 1,5 години електролізу знизилась до 40 мг-екв/дм<sup>3</sup>, що зумовило значний опір системи. Для підтримання заданої сили струму напругу довелося під-

няти з 10 В до 50–55 В. Не дивлячись на це протягом останньої години сила струму знизилась до 0,4 А, а далі і до 0,1 А.

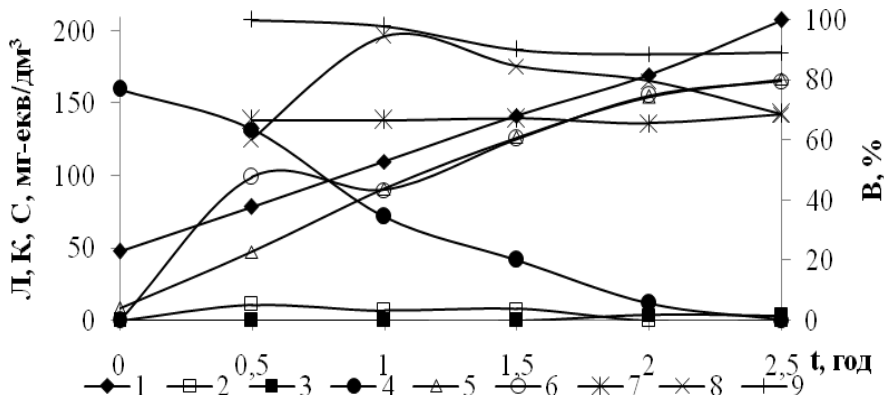


Рисунок 2 – Залежність лужності в катодній області (1), лужності (2) або кислотності (3), концентрації хлоридів (4) в робочій камері, концентрації хлоридів (5) та алюмінію (6) в аноліті, виходу за струмом луѓу (7) в катоді, дифузії хлоридів (8) з робочої в катодну камеру та іонів алюмінію (9) в аноліті від часу електролізу в трикамерному електролізері (мембрани МК-40 та МА-41) при використанні алюмінієвого аноду, початковій лужності католіту 48 мг-екв/дм<sup>3</sup>, кислотності аноліту (концентрація HCl) 8,75 мг-екв/дм<sup>3</sup>, рН аноліту 3,1 і концентрації NaCl в робочій камері 160 мг-екв/дм<sup>3</sup> ( $I = 0,5$  А,  $f_a = f_k = 12$  см<sup>2</sup>,  $j = 4,17$  А/дм<sup>2</sup>)

Характеристика процесу:  $L_{кат}$  (1),  $L_{роб}$  (2),  $K_{роб}$  (3),  $C_{Cl^-}$  роб. кам. (4),  $C_{Cl^-}$  ан. кам. (5),  $C_{Al^{3+}}$  ан. кам. (6),  $B_{OH^-}$  кат. кам. (7);  $B_{Cl^-}$  роб. кам. (8),  $B_{Al^{3+}}$  ан. кам. (9)

Тому для вивчення впливу концентрування луѓу в катодній області та хлориду алюмінію а анодній області на процес електролізу було використано в робочій камері концентрований розчин хлориду натрію – на рівні 100 г/дм<sup>3</sup> (рис. 3). Електроліз проводили при силі струму 1 А, за щільності струму 8,33 А/дм<sup>3</sup>. За даних умов електропровідність робочого розчину була високою протягом тривалого часу, тому вихід за струмом по утворенню луѓу був досить високим – на рівні 90–94 % протягом перших 7 годин електролізу. Надалі вихід за струмом знижувався до 87–65 %. Це можливо і тому, що по мірі зростання лужності в катодній області зростала швидкість дифузії протонів з робочої камери в катодну. Обумовлено це також тим, що електропровідність мембрани по протонах вища, як по іонах натрію. Крім того за перших 7 годин концентрація іонів натрію в робочій камері знизилась більше, як у п'ять разів, а лужність в катоді досягла 1300 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Це призвело до того, що лужність робочого розчину за даний час піднялась до 174 мг-екв/дм<sup>3</sup>. В подальшому лужність робочого розчину знизилась до 34 мг-екв/дм<sup>3</sup>, що призвело до зниження виходу за струмом по дифузії хлоридів з робочої в анодну камеру. Протягом перших 8 годин даний показник сягав 100 %, а при конкуруючій дифузії гідроксид-аніонів з робочої камери в анодну він знизився до 90–78 %. Слід відмітити, що вихід за струмом іонів алюмінію за перші 8 годин електролізу досягав 87–100 %. Протягом останніх 3-х годин він перевищив 100 % і сягав 109–121 %. Пояснити це явище можна тим, що протягом перших 8 годин електролізу, коли швидкість дифузії хлоридів перевищувала швидкість розчинення алюмінію у розчині відбувалось підкислення розчину за рахунок накопичення хлористого водню.

В подальшому розчинення алюмінію відбувалось як за рахунок електрохімічного розчинення алюмінію, так і за рахунок його розчинення при хімічній взаємодії з хлористим воднем та водою. В результаті концентрація алюмінію в аноліті досягла 2278 мг-екв/дм<sup>3</sup> при концентрації хлоридів 1655 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Це говорить про те, що основним продуктом процесу в даному випадку, наряду з хлоридом алюмінію (AlCl<sub>3</sub>) є 1/3 гідроксохлорид алюмінію (Al(OH)Cl<sub>2</sub>). Даний продукт є високоефективним коагулянтном при освітленні та знебарвленні природних та стічних вод. В цілому було досягнуто концентрації гідроксохлориду та хлориду алюмінію на рівні 130,85 г/дм<sup>3</sup> тобто 13,085 %.

По Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> концентрація коагулянту сягала 11,62 %. В кращих зразках розчинів коагулянтів на основі гідроксохлориду алюмінію, які є на ринку, концентрація Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не перевищує 16 %. Вміст Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в очищеному сухому сульфаті алюмінію сягає 15 %. Тому для визначення межі концентрування розчину отриманого гідроксохлориду алюмінію процес електролізу проводили в два етапи при заміні розчинів в катодній і робочій камері після першого етапу електролізу без заміни розчину в анодній камері. За 18 годин електролізу робочого розчину з концентрацією хлористого натрію 1708 мг-екв/дм<sup>3</sup> (~ 100 г/дм<sup>3</sup>) при

щільності струму 4,17 мг-екв/дм<sup>3</sup> концентрація хлоридів в робочій камері знизилась до 3 мг-екв/дм<sup>3</sup> (106,5 мг/дм<sup>3</sup>) при зростанні лужності в католіті до 1410 мг-екв/дм<sup>3</sup>, в робочій камері до 184 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Концентрація хлоридів в аноліті досягла 1706 мг-екв/дм<sup>3</sup>, а концентрація іонів алюмінію 2618 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Вихід за струмом лугу в католіті сягав 76,3–100 % за 12 годин електролізу, а далі знижувався до 79 %. Дифузія хлоридів із робочої в анодну камеру відбувалась кількісно (вихід за струмом сягав 100 %). А от розчинення алюмінію відбувалось як за рахунок електрохімічного процесу, так і за рахунок хімічної взаємодії алюмінію з водою. Тому вихід за струмом сягав 129–150 %. Це говорить про те, що майже на 1/3 алюміній поступає в розчин за рахунок хімічного розчинення алюмінію. Якщо судити по співвідношенню хлоридів та алюмінію у аноліті, то в даному випадку можна сказати, що основним продуктом був 1/3 гідроксохлорид алюмінію (Al(OH)Cl<sub>2</sub>) з домішками 2/3 гідроксохлориду алюмінію (Al(OH)<sub>2</sub>Cl). Концентрація коагулянту по Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сягала 13,4 %.

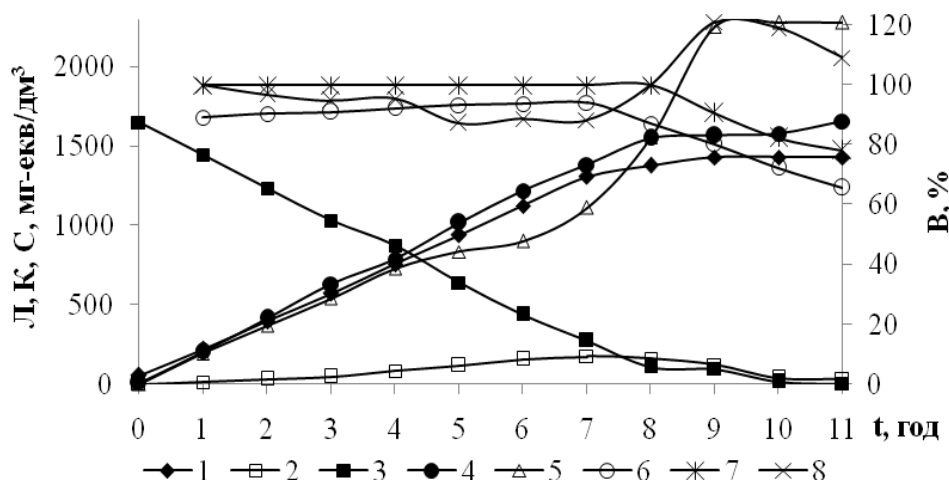


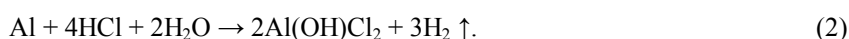
Рисунок 3 – Залежність лужності (1) в катодній та робочій (2) камерах, концентрації хлоридів (3) в робочій та анодній (4) камері, концентрації алюмінію (5) в анодній камері, виходу за струмом лугу (6) в католіті, дифузії хлоридів (7) з робочої в катодну камеру та іонів алюмінію (8) в аноліті від часу електролізу в трикамерному електролізері при використанні алюмінієвого аноду, початковій лужності католіту 51 мг-екв/дм<sup>3</sup>, кислотності аноліту 8,25 мг-екв/дм<sup>3</sup> за концентрації NaCl в робочій камері 100 г/дм<sup>3</sup> (I = 1 А, f<sub>a</sub> = f<sub>k</sub> = 12 см<sup>2</sup>, j = 8,33 А/дм<sup>2</sup>)

Характеристика процесу: L<sub>кат</sub> (1), L<sub>роб</sub> (2), C<sub>Cl<sup>-</sup></sub> роб. кам. (3), C<sub>Cl<sup>-</sup></sub> ан. кам. (4), C<sub>Al<sup>3+</sup></sub> ан. кам. (5), B<sub>ОН<sup>-</sup></sub> кат. кам. (6); B<sub>Cl<sup>-</sup></sub> роб. кам. (7), B<sub>Al<sup>3+</sup></sub> ан. кам. (8)

На наступному етапі замінили розчини на вихідні в катодній та робочій камері і електроліз проводили ще 16 годин при тій же густині струму. При цьому, як і на попередньому етапі лужність в католіті зростала до 1440 мг-екв/дм<sup>3</sup>, що суттєво нижче приросту концентрації хлоридів в аноліті (1590 мг-екв/дм<sup>3</sup>). Це обумовлено частковою міграцією протонів з робочої зони в католіт та підвищення лужності в робочому розчині до 148 мг-екв/дм<sup>3</sup>.

Цікаво відмітити, що сума лужності в католіті та робочому розчині дорівнює 1588 мг-екв/дм<sup>3</sup>, що дуже близько до приросту концентрації хлоридів в аноліті, що цілком відповідає правилу еквівалентності процесів, які проходять при електродіалізі.

При проведенні подальшого електролізу на другому етапі концентрація іонів алюмінію в аноліті зростала швидше, як концентрація хлоридів, що обумовлено хімічним розчиненням алюмінію. За 6 годин електролізу вона досягла 3111 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Концентрація 1/3 гідроксохлориду алюмінію по Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в даному випадку досягла 15,9 %. Надалі частина алюмінію випала в осад у вигляді гідроксиду алюмінію. Концентрація алюмінію знизилась до 1100 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Обумовлено це підвищенням рН при хімічному розчиненні алюмінію, що проходить за реакцією 2:



При підвищенні рН вище 4,7 відбулось висадження гідроксиду алюмінію. Очевидно процес проходить за реакцією 3:



При цьому відбулось підкислення води, що сприяло розчиненню як металевого алюмінію з електроду, так і частковому розчиненню утвореного осаду. Тому за останні 10 годин електролізу концентрація алюмінію в розчині знову досягла 3305 мг-екв/дм<sup>3</sup>, що відповідає концентрації хлориду алюмінію по Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16,9 %. Даний розчин також придатний для використання як коагулянт і містить активного компонента більше, як сульфат алюмінію у твердому вигляді.

Результати проведених експериментів показали, що при переробці розчинів хлориду натрію (аналогів концентратів зворотньоосмотичного знесолення води) електродіалізом в трикамерному електролізері з використанням алюмінієвих анодів процес проходить з утворенням хлоридів та гідроксохлоридів алюмінію в анодній області та концентруванням луку в катодній області при знесоленні розчину NaCl в робочій камері. Сила струму в даному процесі залежить від напруги та електропровідності робочого розчину, що обмежує рівень його знесолення. Алюмінієвий анод розчиняється як за рахунок електрохімічних процесів так і при взаємодії з водою, що призводить до утворення гідроксохлоридів алюмінію. Встановлено, що концентрація хлоридів алюмінію в аноліті сягає 13–17 % по Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Дана технологія може бути перспективна при використанні відходів металевого алюмінію. В цьому випадку можна переробляти металобрухт алюмінію і концентрати, що містять хлорид натрію у алюмінієві коагулянти, придатні для використання в технологіях очищення води.

#### Литература

1. Кучерик Г.В. Іонообмінне вилучення сульфатів та хлоридів з шахтних вод / Г.В. Кучерик, Ю.А. Омельчук, М.Д. Гомеля // Збірник наукових праць СНУЯЕтаП. – 2012. – Т. 1, № 41. – С. 138–143.
2. Гомеля Н.Д. Получение и оценка эффективности новых алюминиевых коагулянтов в процессах обесцвечивания воды / Н.Д. Гомеля, Т.Н. Красильникова, Л.А. Яцюк // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2006. – № 3. – С. 51–55.

#### Bibliography (transliterated)

1. Kucheryk H.V. Ionoobminne vyluchennia sulfativ ta khlorovidiv z shakhtnykh vod / H.V. Kucheryk, Yu.A. Omelchuk, M.D. Gomelya // Zbirnyk naukovykh prats SNUYaEtaP. – 2012. – Т. 1, № 41. – P. 138–143.
2. Gomelya N.D. Polucheniye i otsenka effektivnosti novykh alyuminiyevykh koagulyantov v protsessakh obestsvechivaniya vody / N.D. Gomelya., T.N. Krasilnikova., L.A. Yatsyuk // Ekotekhnologii i resursosberezheniye. – 2006. – № 3. – P. 51–55.

УДК 628.165

Гомеля Н.Д., Радовенчик Я.В., Мартынюк Я.П.

#### ПЕРЕРАБОТКА РАСТВОРОВ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ХЛОРИДОВ АЛЮМИНИЯ

В работе представлены результаты исследования процессов переработки растворов хлорида натрия с помощью метода электродиализа с использованием алюминиевых анодов. Установлено, что продуктами процесса являются хлориды и гидроксохлориды алюминия, которые могут эффективно использоваться в качестве коагулянтов.

Gomelya M.D., Radovenchik I.V., Martyniuk I.P.

#### TREATMENT OF SOLVENTS CHLORIDE SODIUM SOLVENTS WITH PRODUCTION OF ALUMINUM CHLORIDE

The results of a study of the processes of sodium chloride solutions treatment using the electrodiolysis method with aluminum anodes are presented. It has been defined that the products of this process are aluminum chlorides and hydroxochlorides, which can be effectively used as a coagulants.

Гомеля М.Д., Іванова В.П., Камаєв В.С., Марущак Ю.А.

**КОНЦЕНТРУВАННЯ КАТІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ НА ПРИКЛАДІ ІОНІВ МІДІ  
ПРИ ЗАСТОСУВАННІ КАТІОНІТУ КУ-2-8**

**Вступ.** В Україні склалася ситуація, за якої практично всі поверхневі, а в окремих регіонах і підземні води, за рівнем забруднення не відповідають вимогам стандарту на джерела водопостачання. Водночас, наявні очисні споруди і технології очищення та знезараження питної води неспроможні довести її якість до рівня сучасних вимог. Це призводить до надходження у питну воду значної кількості неорганічних і органічних забруднювачів, спільна дія яких на організм людини є реальною загрозою її здоров'ю.

На сьогодні в Україні немає єдиної системи моніторингу стану поверхневих та підземних вод, яка була б створена за басейновим принципом. Необхідність здійснення екологічного контролю вмісту важких металів у воді питній, декларується документами Всесвітньої організації охорони здоров'я, вітчизняними нормативами, згідно з якими подало завдання контролювати такі небезпечні токсиканти, як Pb, Cd, Cu, Zn, Hg, As, Ni, Co та інші на межі  $5 \cdot 10^{-4}$  мг/дм<sup>3</sup> [1].

Забруднення важкими металами стало сьогодні однією з найсерйозніших екологічних проблем. За своєю хімічною структурою важкі метали є простими хімічними елементами, але у довкіллі і живому організмі поведуть і виявляють себе неоднозначно. Вони беруть участь у біологічних процесах, входять до складу тканин та багатьох ферментів живих організмів, можуть бути активаторами або інгібіторами дії ферментів. Видалення важких металів викликає особливе занепокоєння через їх стійкість у навколишньому середовищі.

Основними джерелами надходження міді в природні води є стічні води хімічних, металургійних виробництв, стічні води підприємств добувної промисловості (шахтні води), стічні води атомних та теплових електростанцій, машинобудівних підприємств (гальванічні виробництва), сільськогосподарські стоки (мідьмісткі добрива). Суттєве підвищення допустимих скидів по іонах важких металів спостерігається в скидах атомних електростанцій [2–3].

На сьогодні в Україні обмежена кількість чутливих механізмів для моніторингу важких металів, більшість з яких не використовуються через технічну складність і економічну витратність. Дорогим є утримання та обслуговування таких приладів. У більшості лабораторій, що займаються моніторингом якості води у природних водоймах, такі прилади відсутні і тому на сьогодні досить важко дати реальну оцінку стану природних водойм, особливо по характеру їх забруднення такими високотоксичними речовинами, як сполуки важких металів.

Тому на перший план висувуються проблеми контролю якості довкілля, оцінки впливу на якість води об'єктів господарської діяльності, розробка простих, надійних методик контролю важких металів у воді, доступних до використання в існуючих лабораторіях системи моніторингу водних об'єктів на Україні.

**Мета роботи.** Метою роботи було вивчення концентрування катіонів важких металів на прикладі іонів міді із застосуванням катіоніту КУ-2-8, визначення впливу іонів жорсткості на концентрування іонів міді на катіоніті та встановлення ступеню десорбції іонів міді з катіоніту.

**Методи та об'єкти дослідження.** В роботі використовували сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 в кислотній та сольовій формах. В Na<sup>+</sup> форму катіоніт переводили при обробці 1 %-ним розчином лугу. Регенерацію катіоніту проводили розчинами соляної кислоти. Як модельні використовували розчини сульфату міді в дистильованій та водопровідній воді м. Києва. Концентрація міді в модельних розчинах від 1 до 200 мг/дм<sup>3</sup>.

Характеристики водопровідної води:

$J = 4,8-5,2$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $C_{Ca^{2+}} = 3,6-4,0$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $C_{Mg^{2+}} = 0,8-1,2$  мг-екв/дм<sup>3</sup>;

$L = 4,70-5,2$  мг-екв/дм<sup>3</sup>,  $C_{Cl^-} = 37-50$  мг/дм<sup>3</sup>,  $C_{SO_4^{2-}} = 47-65$  мг/дм<sup>3</sup>; pH = 7,10

Сорбцію проводили в статичних та динамічних умовах. При проведенні сорбції в статичних умовах об'єм іоніту 10 см<sup>3</sup>, об'єм розчину від 0,5 до 2,0 дм<sup>3</sup>, час сорбції та десорбції 2–5 діб. В динамічних умовах сорбцію проводили, фільтруючи розчин через шар іоніту об'ємом 10–20 см<sup>3</sup> в колонці діаметром 2 см<sup>3</sup> при витраті 10–15 см<sup>3</sup>/хв. Регенераційний розчин фільтрували при витраті 1–2 см<sup>3</sup>/хв. В очищеній воді контролювали вміст іонів жорсткості, міді, лужність, рівень pH.

**Аналіз отриманих результатів.** Одним із найпростіших методів концентрування іонів важких металів у воді є метод дистиляції. Проте, коли йдеться про дуже низькі концентрації іонів металів, коли необ-

хідно випаровувати великі кількості води, даний метод є громіздким і не практичним. Тривалість пробопідготовки є надто великою. Тому викликає інтерес метод іонного обміну, який широко використовується для вилучення іонів з води, включаючи і іони важких металів [4–5]. Проте застосування даного методу ускладнюється тим, що в природних та стічних водах часто присутні конкуруючі іони. Насамперед це стосується іонів жорсткості, які призводять до значного зниження ємності катіонітів по іонах важких металів при їх іонообмінному вилученні із води [6].

Як відомо, при сорбції катіонів із розведених розчинів на сильнокислотних катіонітах [7] ряд селективності по двохвалентних іонах має вид:



Із приведених даних видно, що іони жорсткості мають селективність близьку або вищу в порівнянні з іонами важких металів. Принаймні селективність іонів кальцію вища за селективність іонів міді. Це негативно впливає на сорбційну ємність катіоніту і дещо підвищує ефективність його регенерації. Як видно з рис. 1, за відносно невисоких концентрацій іонів міді в дистильованій воді обмінна ємність катіоніту по даних іонах зростає з 7 до 300 мг-екв/дм<sup>3</sup> при підвищенні концентрації у вихідному розчині з 5 до 200 мг/дм<sup>3</sup>.

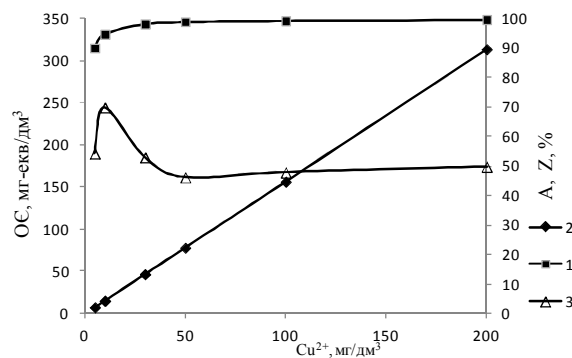


Рисунок 1 – Залежність ступеню очищення води від міді (A, %) (1), обмінної ємності катіоніту КУ-2-8 в Na<sup>+</sup> формі по даних іонах (V<sub>1</sub> = 10 см<sup>3</sup>) (2), (V<sub>p</sub> = 500 см<sup>3</sup>), ступеню десорбції іонів міді 5%-ю соляною кислотою (V<sub>HCl</sub> = 50 см<sup>3</sup>) (3) від початкової їх концентрації у воді під час сорбції в статичних умовах

При цьому ступінь вилучення іонів міді уже при концентрації 10 мг/дм<sup>3</sup> досягає 90,0 % і далі зростає до 99,6 %. Дані показники значно зменшились при зниженні вихідної концентрації міді до 1–15 мг/дм<sup>3</sup> (табл. 1). Час досягнення динамічної рівноваги в усіх випадках був не меншим 3-х діб. Як видно з таблиці, ємність катіоніту в Na<sup>+</sup> формі по іонах Cu<sup>2+</sup> в даному випадку зростала з ~1 мг-екв/дм<sup>3</sup> до ~20 мг-екв/дм<sup>3</sup> при підвищенні початкової концентрації іонів Cu<sup>2+</sup> з 1 до 15 мг/дм<sup>3</sup>, а ступінь їх вилучення з води змінювався в межах 55–88 %. Залишкова концентрація іонів міді в дистильованій воді складала 0,45–4,95 мг/дм<sup>3</sup>, в водопровідній воді 0,37–1,8 мг/дм<sup>3</sup>. Дещо краще вилучення іонів міді з водопровідної води, ймовірно, обумовлене частковим їх гідролізом у водопровідній воді за рахунок більш високої лужності даної води, в порівнянні з дистильованою, та за рахунок вищих значень рН у водопровідній воді. Конкуруючого впливу іонів жорсткості у даному випадку не було відмічено, так як гранична ємність катіоніту (~20,0 мг-екв) значно перевищувала сумарну кількість катіонів в 0,5 дм<sup>3</sup> розчину (~2,6 мг-екв). За даних умов іони жорсткості практично не впливали на ефективність десорбції іонів міді в статичних умовах 5%-ною соляною кислотою. Ступінь десорбції змінювався в межах 40–100 % (табл. 1, рис. 1).

При збільшенні об'єму розчину, при концентрації іонів міді в водопровідній воді 1 та 2 мг/дм<sup>3</sup> (рис. 2), з 0,5 дм<sup>3</sup> до 2,0 дм<sup>3</sup> при об'ємі іоніту 10 см<sup>3</sup> було відмічено підвищення обмінної ємності іоніту та зниження ступеню очищення води від міді. Підвищення ємності катіоніту при C<sub>Cu<sup>2+</sup></sub> = 2 мг/дм<sup>3</sup> було більш помітним в порівнянні з розчином з концентрацією 1 мг/дм<sup>3</sup>. Тоді як ступінь вилучення міді був вищим для розчину з концентрацією 1 мг/дм<sup>3</sup> і знижувався із збільшенням об'єму розчину з 99,9 % до 62,0 %, тоді як при концентрації міді 2 мг/дм<sup>3</sup> цей показник змінювався в межах 77–67 %. Десорбція іонів міді проходила більш ефективно при більшій її вихідній концентрації.

В цілому, в статичних умовах сорбція і десорбція іонів міді на катіоніті КУ-2-8 за низьких її концентрацій в вихідних розчинах проходила неефективно. В таких умовах використання катіоніту в процесах пробопідготовки при контролі концентрацій іонів міді недоцільне через низьку ефективність сорбції та десорбції іонів міді незалежно від концентрації іонів жорсткості.

Таблиця 1 – Ефективність сорбції іонів міді на катіоніті КУ-2-8 в  $\text{Na}^+$  формі з дистильованої води (I) та водопровідної (II) води ( $\text{Ж} = 5,1 \text{ мг-екв/дм}^3$ ,  $\text{pH} = 7,85$ ) ( $V_i = 10 \text{ см}^3$ ,  $V_p = 500 \text{ см}^3$ ), їх десорбції 5%-ю соляною кислотою ( $V_{\text{HCl}} = 50 \text{ см}^3$ ) в залежності від початкової концентрації іонів міді

№ пп	$C_{\text{Cu}^{2+}}$ , мг/дм <sup>3</sup>					Ступінь вилучення міді, А, %		ОЄ по $\text{Cu}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup>		Ступінь де- сорбції, Z, %	
	Вихідна	Після сорбції		Після десорбції		I	II	I	II	I	II
		I	II	I	II						
1	1	0,45	0,37	5,70	4,40	55,0	63,0	27,5	31,5	100,0	68,8
2	2	0,50	0,44	10,00	8,70	75,0	78,0	50,0	78,0	100,0	55,8
3	3	0,69	0,72	21,20	16,80	77,0	76,0	115,5	114,0	91,8	73,7
4	5	1,12	0,90	32,75	29,75	77,6	82,0	194,0	205	58,7	72,2
5	7	1,15	1,05	35,25	30,50	83,6	85,0	292,5	290	60,2	52,8
6	10	2,5	1,25	52,00	34,50	75,0	87,5	375,0	430	69,3	40,2
7	15	4,95	1,80	64,00	59,00	67,0	88,0	502,5	660	63,7	44,7

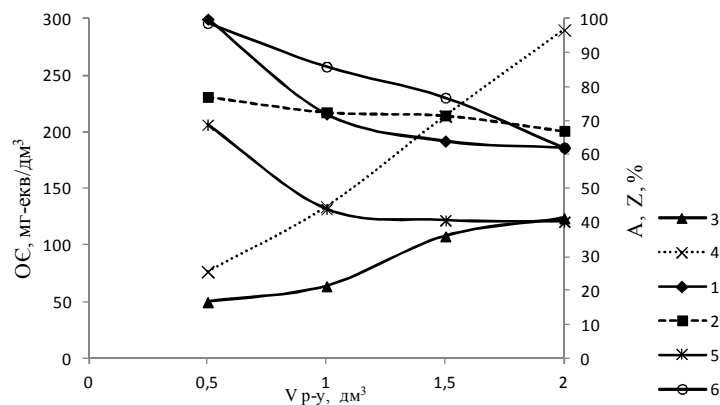


Рисунок 2 – Залежність ступеню очищення води від міді (А, %) (1;2), обмінної ємності катіоніту КУ-2-8 в  $\text{Na}^+$  формі ( $V_i = 10 \text{ см}^3$ ) по іонах міді (3;4) при сорбції та ступеню їх десорбції 5%-ним розчином соляної кислоти ( $V_{\text{HCl}} = 50 \text{ см}^3$ ) (5;6) від об'єму вихідного розчину міді в водопровідній воді при концентрації міді 1 (1; 3; 5) та 2 (3; 4; 6) мг/дм<sup>3</sup>

Більш цікаві результати отримано при проведенні процесу в динамічних умовах.

При фільтруванні розчинів сульфату міді у водопровідній воді ( $C_{\text{Cu}^{2+}} = 1; 30 \text{ мг/дм}^3$ ) через катіоніт в кислій формі (рис. 3) ( $V_i = 10 \text{ см}^3$ ) спостерігалось як значне пом'якшення води так і її очищення від іонів міді. При цьому мідь вилучалась повністю за початкової концентрації іонів міді  $30 \text{ мг/дм}^3$  в перших  $3 \text{ дм}^3$  води, за концентрації  $1 \text{ мг/дм}^3$  – в перших  $4 \text{ дм}^3$  води. При цьому жорсткість води знижувалась до  $0,08\text{--}0,28 \text{ мг-екв/дм}^3$ . Ступінь очищення від іонів міді в  $6 \text{ дм}^3$  води сягав  $99,6\text{--}100,0 \%$  незалежно від початкової концентрації іонів міді (рис. 4).

При цьому ступінь пом'якшення води сягав  $95,0\text{--}98,3 \%$ . Цікаво відмітити, що навіть після досягнення практично повної ємності іоніту по іонах жорсткості, концентрація іонів міді на виході не перевищувала  $7,94 \text{ мг/дм}^3$  для розчину з початковою їх концентрацією  $30 \text{ мг/дм}^3$ , і  $0,63 \text{ мг/дм}^3$  для розчину з початковою концентрацією  $1 \text{ мг/дм}^3$ . Це обумовлено витісненням з іоніту іонів магнію, по яких селективність іоніту нижча, як по іонах міді.

При використанні катіоніту в  $\text{Na}^+$  формі при концентрації іонів міді  $2 \text{ мг/дм}^3$  проскок іонів міді виявлено лише після фільтрування  $7 \text{ дм}^3$  води (рис. 5).

При подальшому фільтруванні води ступінь вилучення іонів міді знижується до  $75,0$  та до  $62,0 \%$  (рис. 4). В цілому ступінь вилучення міді в останніх пробах вищий при її вихідній концентрації  $30 \text{ мг/дм}^3$ , в порівнянні із концентраціями  $2$  та  $1 \text{ мг/дм}^3$ , і знижується із зниженням концентрації. Це обумовлено тим, що в цілому ємність іоніту по іонах міді зростає із підвищенням їх вмісту у вихідному розчині. В усіх випадках ефективність вилучення іонів міді знижується по мірі переходу іоніту з кислої або  $\text{Na}^+$  форми в  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  форму. Ємність іоніту по іонах міді при вихідній концентрації  $30 \text{ мг/дм}^3$  в водопровідній воді складає  $520 \text{ мг-екв/дм}^3$ , при концентрації  $2 \text{ мг/дм}^3$  –  $28,3 \text{ мг-екв/дм}^3$ , при  $1 \text{ мг/дм}^3$  –  $16,3 \text{ мг-екв/дм}^3$ . Ємність по іонах жорсткості в даному випадку для іоніту в кислій формі складала  $2196$



мг-екв/дм<sup>3</sup>, для іоніту в Na<sup>+</sup> формі – 2224 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Тобто, перехід від кислої до сольової форми іоніту мало впливає на його ємність як по іонах міді, так і по іонах жорсткості.

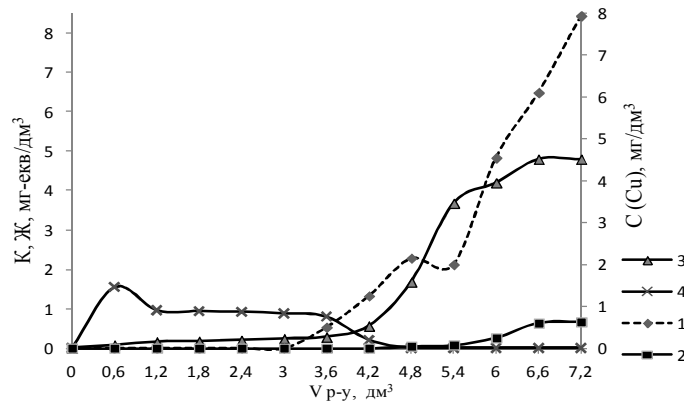


Рисунок 3 – Залежність залишкової концентрації іонів міді (1; 2), жорсткості (3), кислотності (4) від пропущеного об'єму розчину сульфату міді ( $C_{Cu^{2+}} = 30 \text{ мг/дм}^3$  (1; 3; 4);  $C_{Cu^{2+}} = 1 \text{ мг/дм}^3$  (2)) в водопровідній воді (Ж = 4,8 мг-екв/дм<sup>3</sup>, рН = 7,72) через катіоніт КУ-2-8 ( $V_i = 10 \text{ см}^3$ ) в кислої формі (ОДЄ<sub>1</sub> = 520,9 мг-екв/дм<sup>3</sup>, ОДЄ<sub>2</sub> = 16,3 мг-екв/дм<sup>3</sup>, ПОДЄ<sub>3</sub> = 2196,0 мг-екв/дм<sup>3</sup>)

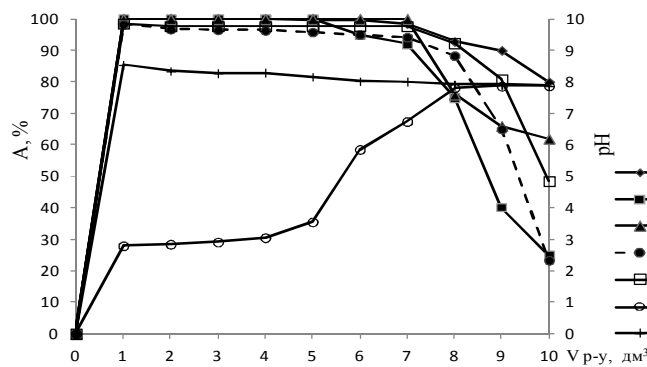


Рисунок 4 – Залежність ступеню вилучення іонів міді (1; 2; 3), іонів жорсткості (4; 5), та реакції середовища (6; 7) від об'єму пропущеної водопровідної води (Ж = 5,2 мг-екв/дм<sup>3</sup>, рН = 7,86) з концентрацією іонів міді 30 (1; 4; 6), 2 (3; 5; 7) та 1 (2) мг/дм<sup>3</sup> через катіоніт КУ-2-8 ( $V_i = 20 \text{ см}^3$ ) в H<sup>+</sup> (1; 2; 4; 6) та Na<sup>+</sup> (2; 7) формі

Цікаво відмітити, що при співвідношенні концентрацій іонів жорсткості до концентрацій іонів міді в г-екв/дм<sup>3</sup> 5,1; 82,6; 152,5 при зниженні вмісту міді у водопровідній воді від 30 до 1 мг/дм<sup>3</sup>, співвідношення ємностей іоніту по іонах жорсткості та міді складає відповідно 4,29; 78,6 та 134,7. Це свідчить про незначну перевагу в міді по селективності у порівнянні з іонами жорсткості, що обумовлено значним вмістом у воді іонів магнію 0,8–1,2 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Проте у вибраному діапазоні концентрацій іонів міді та іонів жорсткості їх співвідношення в сорбенті в порівнянні з розчином досить близьке. Збільшення відносного вмісту міді в сорбенті, в порівнянні з розчином, сягає 5–20 %.

При проведенні сорбції на катіоніті в кислої формі рН розчину, по мірі його переходу з H<sup>+</sup> в Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> – форму, зростає з 2,79 до 7,87. При використанні іоніту в Na<sup>+</sup> формі рН в перших пробах піднімається до 8,54 і поступово знижується до 7,87.

Таким чином в динамічних умовах на катіоніті в Na<sup>+</sup> формі можна повністю вилучити мідь з водопровідної води при співвідношенні об'єму води до об'єму іоніту 700. Проте важливим у даному випадку є і ефективність десорбції іонів міді з іоніту.

Так як при контролі концентрації іонів важких металів в присутності іонів жорсткості доцільно використовувати метод полярографії, де проби готують в розчинах соляної кислоти, то для десорбції міді з іоніту були використані розчини HCl з концентрацією 1,9 та 3,6 г-екв/дм<sup>3</sup>. Результати приведені на рис. 6. При застосуванні даних розчинів кислоти досягнуто повної десорбції іонів міді та іонів жорсткості. Повної десорбції іонів міді при кислотності розчину 1,9 н досягнуто при пропусканні 160 см<sup>3</sup> розчину

через 20 см<sup>3</sup> іоніту. Питома витрата розчину 8 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>. В разі 3,6 н розчину кислоти повної десорбції міді досягнуто при питомій витраті розчину 5 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup> (об'єм розчину – 100 см<sup>3</sup>).

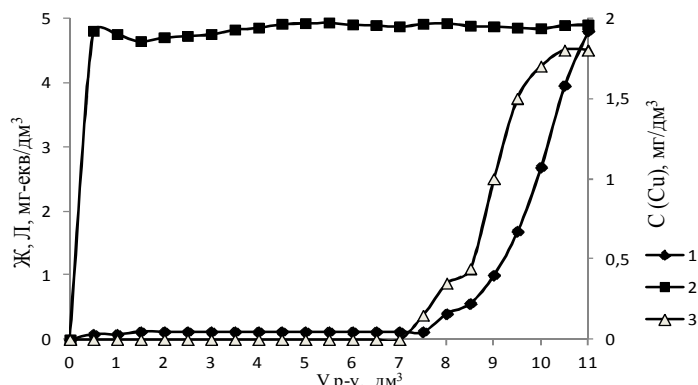


Рисунок 5 – Залежність залишкової жорсткості (1), лужності (2) водопровідної води (Ж = 5,2 мг-екв/дм<sup>3</sup>, Л = 4,9 мг-екв/дм<sup>3</sup>, рН = 7,86), концентрації іонів міді (3) (C<sub>Cu<sup>2+</sup></sub> = 2 мг/дм<sup>3</sup>) від пропущеного об'єму через катіоніт КУ-2-8 (V<sub>i</sub> = 20 см<sup>3</sup>) в Na<sup>+</sup> формі (ПОДЄ<sub>1</sub> = 2224 мг-екв/дм<sup>3</sup>, ОЄ<sub>3</sub> = 28,3 мг-екв/дм<sup>3</sup>)

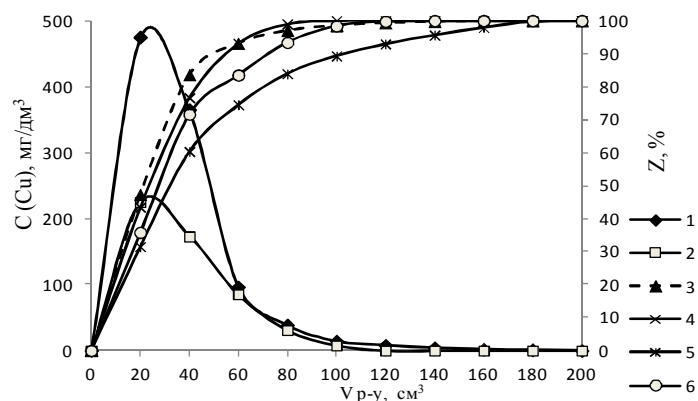


Рисунок 6 – Залежність вихідної концентрації іонів міді (1; 2), ступеню десорбції іонів міді (3; 4) та іонів жорсткості (5; 6) від витрати розчину соляної кислоти з кислотністю 1,9 (1; 3; 5) та 3,6 (2; 4; 5) г-екв/дм<sup>3</sup> при регенерації катіоніту КУ-2-8 в Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> формі (V<sub>i</sub> = 20 см<sup>3</sup>) (маса сорбованої міді 20,10 мг (1; 3; 5) та 10,38 мг (2; 4; 6))

Концентрація міді після змішування всіх проб досягла 103,77 мг/дм<sup>3</sup>.

Якщо врахувати, що в розчині, з якого виділяли мідь, її концентрація була 1 мг/дм<sup>3</sup>, то можна сказати, що в даному випадку досягнуто підвищення її концентрації більше як у 100 разів.

Таким чином, метод іонного обміну може бути перспективним для концентрування іонів міді в процесах пробопідготовки при контролі іонів міді в природних та стічних водах, що містять іони жорсткості.

### Висновки

1. Вивчено процеси вилучення іонів міді з води на катіоніті КУ-2-8 в кислій та сольовій формах в статичних та динамічних умовах. Визначено вплив іонів жорсткості на сорбційну ємність іоніту по міді. Показано, що в статичних умовах ємність іоніту по міді різко знижується при зниженні її концентрації у воді так само, як і ступінь очищення води від іонів міді.

2. Показано, що при збільшенні співвідношення об'ємів вода : іоніт в статичних умовах за концентрації міді в водопровідній воді 1 та 2 мг/дм<sup>3</sup>, ємність іоніту зростає із збільшенням об'єму розчину при зниженні ступеню вилучення міді з 99,9 % до 62 %. Ступінь десорбції іонів міді з іоніту в Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> формі при обробці 5%-ною соляною кислотою в статичних умовах сягає 40–98,7 %.

3. Ефективність вилучення іонів міді з водопровідної води при початкових концентраціях міді 1–30 мг/дм<sup>3</sup> досягнуто в динамічних умовах при використанні катіоніту в кислій та сольовій формах. Повної десорбції іонів міді 1,9 та 3,6 н розчинами соляної кислоти досягнуто при питомій витраті розчину 5–8 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>. В окремих випадках концентрація міді в регенераційному розчині в 100 разів вища в порівнянні з вихідним розчином, що дає можливість застосовувати метод іонного обміну в пробопідготовці при аналізі міді в воді за низьких її концентрацій.

Література

1. Екологічна безпека водних екосистем і моніторинг якості води: навч. посібник / М.Д. Гомеля, Т.О. Шаблій, В.А. Копілевич, В.М. Галімова, Р.В. Лаврик, І.В. Суровцев; під заг. ред. М.Д. Гомеля. – 2013 р. – С. 143.
2. Мороз Н.А. Содержание тяжелых металлов и минерализация поверхностных вод региона расположения Запорожской АЭС [Текст] / Н.А. Мороз, И.А. Черкашин // Сб. научн. Тр. СИЯЭиП.– 2004.– №10 – С. 73–78.
3. Мороз Н.А. Гидрохимический мониторинг поверхностных вод региона расположения Запорожской АЭС [Текст] / Н.А. Мороз, В.А. Седнев, И.А. Черкашин // Пром. Теплотехника.– 2005.– Т. 27, № 2– С. 78–87.
4. Мешкова-Клименко Н.А. Інтенсифікація технологічних процесів комплексного очищення стічних вод промислово-урбаністичних центрів / Мешкова-Клименко Н.А., Енсян С.М., Гомеля М.Д., Нездойминов В.І., Чернишев В.М., Кашковський В.І., Кавінська А.О, Смолін С.К., Євдокименко В.О. – К.: ТОВ «ТО Ексклюзив», 2013 – С. 236.
5. Грейвер М.Б. Очистка сульфатного кобальтового электролита от меди и никеля методом ионного обмена / Грейвер М.Б., Кожухов С.Б., Юрьев А.И., Большаков Л.А. // Тезисы докладов 13 Российской конференции по экстракции «Экстракция в гидрометаллургии, радиохимии, технологии неорганических и органических веществ».– М.– 2004.– С. 231–232.
6. Макаренко І.М. Оцінка впливу іонів твердості на ефективність очищення води від іонів міді / І.М. Макаренко, Ю.В. Носачова, О.І. Іваненко // Вісник НТУУ «КНУ». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження».– 2014. № 1 (12).– С. 54–59.
7. Пиккеринг У.Ф. Современная аналитическая химия . М. «Химия». – 1977. – 560 с.

УДК 504.5:628.33

Гомеля Н.Д., Иванова В.П., Камаев В.С., Марущак Ю.А.

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРИМЕРЕ ИОНОВ МЕДИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КАТИОНИТА КУ-2-8**

Приведены результаты исследований по определению эффективности катионита КУ-2-8 при извлечении ионов меди из воды в присутствии ионов жесткости при низких концентрациях ионов меди. Показано, что в статических условиях при концентрации меди от 1 до 30 мг / дм<sup>3</sup> извлечение меди проходит неэффективно как из дистиллированной так и из водопроводной воды. Существенного повышения эффективности извлечения ионов меди на данном катионите достигнуто в динамических условиях. Установлено, что эффективность десорбции ионов меди растворами соляной кислоты в статических условиях была низкой. В динамических условиях достигнуто практически полной десорбции ионов меди растворами соляной кислоты.

Gomelya N.D., Ivanova V.P., Kamaev V.S., Marushchak J.A.

**CONCENTRATION OF HEAVY METALS CATIONS ON THE EXAMPLE OF COPPER IONS AT THE USE OF CATION EXCHANGER KU-2-8**

The results of studies to determine the effectiveness of KU-2-8 cation extracting copper ions from water hardness ions in the presence of low concentrations of copper ions. It is shown that at concentration of copper from 1 to 30 mg/dm<sup>3</sup> extraction of copper takes place in static conditions inefficiently both from distilled and from tap water. Significant efficiency removal of copper ions in this cation achieved in dynamic conditions. It was established that the efficiency of desorption of copper ions hydrochloric acid solutions in static conditions was low. In dynamic conditions reached almost complete desorption of copper ions by solutions of hydrochloric acid.

**ВИЛУЧЕННЯ ЙОНІВ МІДІ З ВОДИ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ФЕРОЦІАНІДУ КАЛІЮ ТА ВОДОРОЗЧИННОГО ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТУ**

**Вступ.** Постійний розвиток промисловості призводить до значного погіршення екологічної ситуації в Україні і світі. В більшості випадків показники якості води не відповідають нормативам за вмістом органічних речовин, нафтопродуктів та важких металів [1].

Важкі метали широко застосовуються в різноманітних промислових виробництвах та, попри очисні заходи, сполуки важких металів проникають у промислові стічні води [2]. Щороку до природних водойм з недостатньо очищеними виробничими стічними водами потрапляють тисячі тонн високотоксичних важких металів, таких, як цинк, кадмій, свинець, нікель, хром, мідь тощо. Концентрації міді в природних водах, зазвичай, складають десятки частки мг/дм<sup>3</sup>, у питній воді можуть збільшуватися за рахунок вимивання з матеріалів труб і арматури [3].

**Аналіз літературних даних** по методах очистки стічних вод від іонів важких металів, зокрема міді, показав, що незважаючи на появу нових методів, технологій та матеріалів, реагентні технології залишаються затребуваними на ринку [4]. Вони більш дешеві і прості у виконанні, тому розвиток цього напрямку очистки залишається досить перспективним. Як відомо, фероціаніди важких металів мають дуже низьку розчинність [5], тому для вилучення йонів міді з досліджуваного розчину було вирішено використовувати фероціанід калію.

Для інтенсифікації очистки стічних вод використовуються полімерні флокулянти у поєднанні з різними коагулянтами [6]. Найбільш вживаним для очистки стічних вод в промисловості є технічний поліакриламід [7]. Недоліком останнього є те, що він викликає корозію кольорових і чорних металів. Тому застосування нових, ефективних поліелектролітів для інтенсифікації фізико-хімічної очистки стічних вод представляє певний інтерес.

**Метою даної роботи** є визначення ефективності вилучення йонів міді методом осадження та ультрафільтрації з використанням фероціаніду калію та водорозчинного поліелектроліту.

**Виклад основного матеріалу.** Як модельні використовували розчини сульфату купруму (II) з концентрацією 5 мг/дм<sup>3</sup>, що були отримані як на дистильованій, так і на водопровідній воді. Поліелектролітом був водорозчинний катіонний флокулянт Zetag-7547 з концентраціями від 1 до 10 мг/дм<sup>3</sup>, оскільки в попередніх дослідженнях були знайдені оптимальні співвідношення реагентів фероціанід калію : Zetag-7547 [8].

Під час експерименту готували три серії проб: дві з них на дистильованій воді, одну – на водопровідній. Для видалення малорозчинного комплексу дві серії проб пропускали через паперовий фільтр «синя стрічка», іншу залишали без змін. Після чого проби піддавали доочищенню на ультрафільтраційній комірці з мембраною ОПМН-П, яка являла собою пористу полімерну плівку на основі ароматичного поліаміду. Процес проводили в режимі тупикової фільтрації, для чого застосували непроточну комірку об'ємом 1 дм<sup>3</sup> за швидкості обертання магнітної мішалки 200 об/хв, з діапазоном робочого тиску 0,1–0,5 МПа і витратах води 0,06 дм<sup>3</sup>/год. Залишкову концентрацію іонів міді вимірювали фотоколориметрично з диетилдитіокарбаматом натрію за стандартною методикою [9].

Ефективність методу визначали ступенем очищення  $A$ , %.  $A$  – це відношення різниці вихідної і кінцевої концентрацій шуканого елемента до вихідної її концентрації у відсотках. Величина  $A$  залежить від двох факторів: коефіцієнта розподілення іонів міді між зв'язаним і розчиненим станами і ступеня затримання даною мембраною.

Перший фактор зумовлений оптимальними умовами проведення хімічної реакції. Важливим моментом було виявлення залежності рН від ступеня очищення  $\text{Cu}^{2+}$ -містких розчинів. Результати досліджень відображено на рис. 1.

Криву залежності  $A$  від величини рН можна розчленувати на дві ділянки. Так, в діапазоні рН від 3 до 5 відбувається збільшення  $A$  від 41 до 81% внаслідок утворення полімерного комплексу міді з полікатио-

нітом. На другій ділянці незначне зростання ступеня очищення при рН 5–10 спричинене наявністю нерозчинних частинок колоїдних розмірів.

Другий фактор, що впливає на протікання хімічної реакції – концентрація комплексоутворювача. На основі лабораторних досліджень знайдено оптимальні співвідношення метал-комплексоутворювач : поліелектроліт. Початкова концентрація йонів міді становила 5 мг/дм<sup>3</sup>. Результати досліджень представлені в табл. 1.

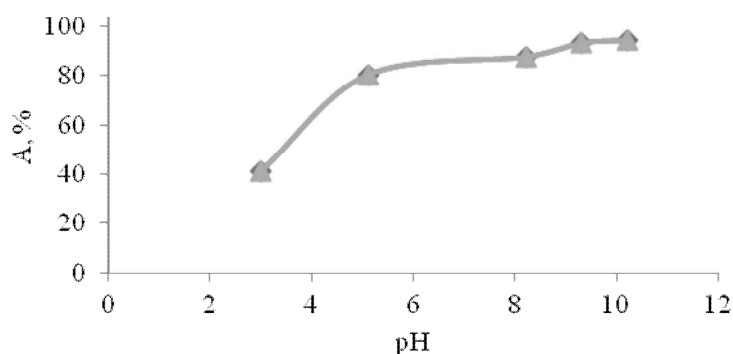


Рисунок 1 – Залежність ступеня очищення А по Cu<sup>2+</sup> від рН вихідного розчину

Таблиця 1 – Ступінь вилучення комплексів Cu<sup>2+</sup> з полікатіонітом Zetag-7547

Концентрація полікатіоніту Zetag-7547, мг/дм <sup>3</sup>	Без використання попереднього фільтрування на дистильованій воді				Після фільтрування та ультрафільтрації на дистильованій воді				Після фільтрування та ультрафільтрації на водопровідній воді			
	1	3	5	10	1	3	5	10	1	3	5	10
Залишкова концентрація Cu <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	1,82	3,82	4,44	4,85	0,4	0,24	0,11	0,26	0,68	0,69	0,84	1,05
Ступінь очищення, %	63,6	23,6	11,2	3	92	95,2	97,8	94,8	86,4	86,2	83,2	79

Масові концентрації Cu<sup>2+</sup> досить низькі. Головним чинником стає забезпечення їхнього сполучення в розчині з комплексоутворювачем. Вірогідність проходження реакції збільшується з ростом концентрації реагентів.

Як показали наші дослідження, для інтенсифікації процесу ультрафільтрації доцільно використовувати попереднє фільтрування розчинів, що підтверджується результатами досліджень, представлені в таблиці 1. Хоча метод ультрафільтрації дозволяє відділяти як високомолекулярні сполуки, так і дрібнодисперсні домішки, але у пробах утворюються важкорозчинні у воді сполуки в такій кількості, яка повністю забиває пори фільтра мембрани, тому ефективність процесу знижується.

Відомо, що залістостіаніста кислота легко утворює онієві сполуки, серед яких найбільш стійкими й детально вивченими є амонійні солі [9]. Враховуючи те, що комплекс [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> має явно виражений аніонний характер, можливим є отримання змішаних солей фероціаніду за реакцією іонного обміну (1):



Взаємодія фероціаніду калію з катіонними полімерами може проходити у кілька стадій. Якщо з фероціанідом будуть реагувати амоніні або амонійні групи з різних молекул, відбуватиметься їхнє зшивання. Такий процес може супроводжуватися зниженням розчинності комплексу, утворенням колоїдних або нерозчинних сполук, крім цього, проходити в розведених розчинах, у яких компоненти використовуються в концентраціях 1–15 мг/дм<sup>3</sup>. Утворення комплексів у таких умовах дає змогу очищати воду із засто-

суванням реагентів у низьких концентраціях. У зв'язку з цим, доцільно простежити можливість катіонних полімерів утворювати комплекси з фероціанідом калію й очищувати розчини від іонів  $\text{Cu}^{2+}$ .

Для проведення реакції взаємодії міді з катіонним полімером Zetag-7547 і фероціанідом калію брали розчини флокулянту з концентраціями 1–10  $\text{мг/дм}^3$  та розчини фероціаніду калію з концентрацією 1–15  $\text{мг/дм}^3$ . При оптимальній кількості доданого флокулянту утворювалися досить крупні пластівці, які швидко осаджувалися, що скорочувало час відстоювання та прискорювало фільтрування. Ефективність вилучення йонів  $\text{Cu}^{2+}$  з води після фільтрування представлено на рис. 2 та після ультрафільтрації – на рис. 3.

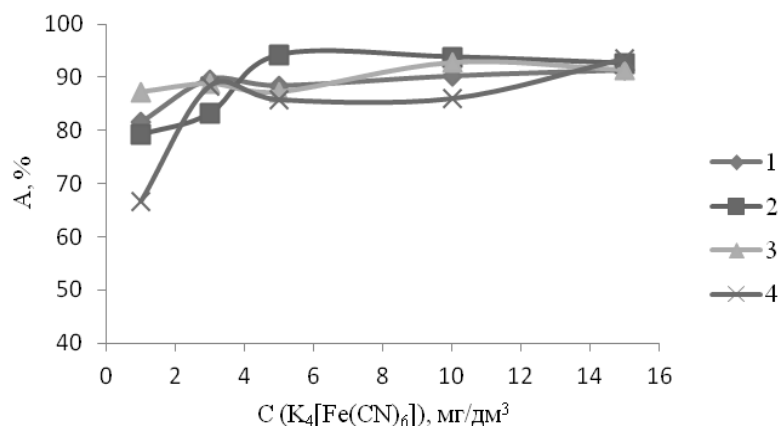


Рисунок 2 – Залежність ступеню вилучення йонів міді від концентрації фероціаніду калію після фільтрування при використанні поліелектроліту Zetag-7547 з концентраціями: 1  $\text{мг/дм}^3$  (1); 3  $\text{мг/дм}^3$  (2); 5  $\text{мг/дм}^3$  (3); 10  $\text{мг/дм}^3$  (4)

Більш перспективним методом видалення комплексів з води може бути ультрафільтрація. Цей метод дозволяє видалити високомолекулярні сполуки та дрібнодисперсні домішки. Цей метод характеризується досить великою продуктивністю мембран. Оскільки полікатіоніти є високомолекулярними сполуками, то основна маса їх комплексів з  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  та  $\text{Cu}^{2+}$  буде затримуватись на ультрафільтраційній мембрані, що видно на рис. 3. У процесі збільшення концентрації фероціаніду калію до 15  $\text{мг/дм}^3$  відбувається досить ефективне вилучення йонів міді з розчину при цьому ступінь очищення після фільтрування складала 80–93,5 %. Використання методу ультрафільтрації для доочистки розчинів призвело до підвищення ступеня вилучення йонів  $\text{Cu}^{2+}$  із розчинів до 99,6 % (рис. 3).

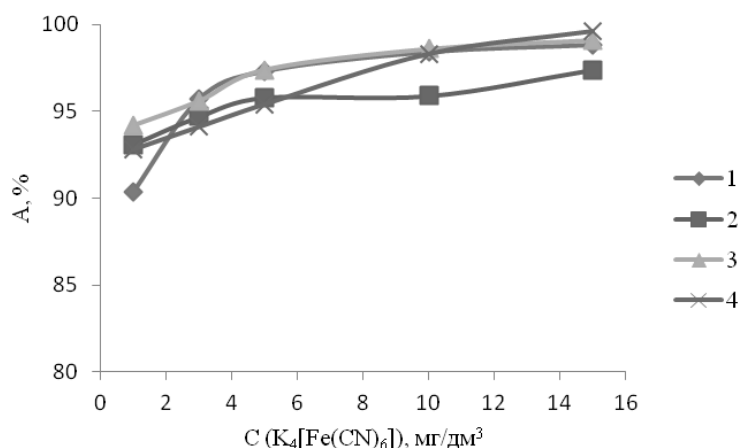


Рисунок 3 – Залежність ступеню вилучення йонів міді від концентрації фероціаніду калію після ультрафільтрації при використанні поліелектроліту Zetag-7547 з концентраціями: 1  $\text{мг/дм}^3$  (1); 3  $\text{мг/дм}^3$  (2); 5  $\text{мг/дм}^3$  (3); 10  $\text{мг/дм}^3$  (4)

**Висновки.** Вивчено особливості процесів очищення забруднених іонами міді вод методом комплексоутворення та ультрафільтрації. Показано, що водорозчинний поліелектроліт Zetag-7547 може бути ви-

користаний для очистки води від іонів міді. Його застосування дозволяє зменшити витрати фероціаніду калію, скоротити час відстоювання та досягти ступеню очистки 99,6 %. Визначено оптимальні параметри для ефективного очищення вод від іонів  $\text{Cu}^{2+}$  методом комплексоутворення-ультрафільтрації: низький робочий тиск 0,3 МПа; рН (5–10); співвідношення масових концентрацій поліелектроліту й металу. Показано, що використання фероціаніду калію для модифікації полікатионіту збільшує ступінь вилучення іонів міді.

#### Література

1. Вплив реконструкції нанопорошків алмазу на очищення води від іонів  $\text{Cu}^{2+}$  / Л.П. Антоненко, Ю.М. Задніпрянець, О.М. Дзюбак [та ін.] // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження.– 2014.– № 2.– С. 49–52.
2. Архіпова, Г.І. Вплив надлишкового вмісту важких металів у питній воді на організм людини / Г.І. Архіпова, Т.О. Мудрак, Д.В. Завертана // Вісник НАУ.– 2010.– № 1.– С. 232–235.
3. Набивач В.М. Основы экологического нормирования и промышленной токсикологии // В.М. Набивач, М.П. Сухой // Учебное пособие.– 2-е изд., переработ. и доп.– Днепропетровск: УГХТУ, 2010. – 235 с.
4. Волошкіна О.С. Закономірності міграції солей важких металів через активоване вугілля в природних фільтрах / О.С. Волошкіна, Л.О. Василенко, Ю.О. Березницька // Екологічна безпека та природокористування.– 2015.– № 4.– С. 45–48.
5. Химия ферроцианидов / Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.А. [и др.] – М.: Наука, 1961. – 320 с.
6. Бабенко Е.Д. Очистка воды коагулянтами / Е.Д. Бабенко – М.: Наука, 1977. – 356 с.
7. Проскуряков В.Н. Очистка сточных вод в химической промышленности / В.Н. Проскуряков, Л.И. Шмидт – Л: Химия, 1977. – 464 с.
8. Гомеля М.Д. Очистка стічних вод від іонів міді методом комплексоутворення та флокуляції / М. Д. Гомеля, О. М. Терещенко, Є. В. Мельниченко // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: Науково-технічний збірник. – 2016. – Вип. 27. – С. 85–89.
9. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Лурье Ю.Ю. – [5-е изд.] – М.: Химия, 1979. – 480 с.

УДК 628.345.4:546.562

Гомеля М.Д., Терещенко О.М., Мельниченко Є.В.

#### **УДАЛЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ ИЗ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФЕРРОЦИАНИДА КАЛИЯ И ВОДОРАСТВОРИМОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА**

Приведены результаты исследований по определению оптимальных условий применения метода комплексообразования / ультрафильтрации для очистки сточных вод от тяжелого металла меди с использованием ферроцианида калия и водорастворимого полиэлектролита. Экспериментально доказана эффективность данного метода. Показано, что использование ферроцианида калия для модификации поликатионита увеличивает степень извлечения ионов меди.

Gomelya M.D., Tereshchenko O.M., Melnychenko Y.V.

#### **REMOVAL OF COPPER IONS FROM WATER USING POTASSIUM FERROCYANIDE AND WATER-SOLUBLE POLYELECTROLYTE**

The paper presents the results of the studies on determination of optimal conditions for application of the complexation / ultrafiltration method for sewage cleaning from the heavy metal of copper with the use of potassium ferrocyanides and a water-soluble polyelectrolyte. The effectiveness of this method is proved experimentally.

**ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ КОАГУЛЯНТІВ, СИНТЕЗОВАНИХ ІЗ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВ АЛЮМІНІЮ, ПРИ ОЧИЩЕННІ ВОДИ****1. Вступ**

Проблема захисту природних водойм від забруднення та раціонального використання водних ресурсів з кожним роком загострюється. Не дивлячись на те, що протягом останніх 25–30 років обсяг водозабору на Україні скоротився з 30–35 млрд. м<sup>3</sup>/рік до 18–19 млрд. м<sup>3</sup>/рік, якість води у поверхневих водоймах не лише не покращилася, але і суттєво погіршується. У промислових регіонах внаслідок антропогенного навантаження постійно зростає рівень мінералізації води. Ряд приток річки Південний Буг характеризуються високим рівнем мінералізації, жорсткості, високими концентраціями органічних та неорганічних речовин, високим рівнем мікробної контамінації. Тому ефективно використовувати такі води у комунальному, промисловому та сільськогосподарському водопостачанні можна лише при використанні сучасних вискооефективних технологій водопідготовки із застосуванням надійного обладнання та якісних реагентів.

**2. Постановка проблеми, мета роботи**

У сучасних технологіях водоочиснення використовують переважно алюмінієві та залізні коагулянти. Більш поширеними є алюмінієві коагулянти, які мають ряд переваг перед солями заліза. Вони не призводять до підвищення кольоровості води та осадів, при використанні основних солей алюмінію засолення води значно нижче та ефективність очищення значно вища порівняно із залізними коагулянтами.

Як відомо, на Україні основним коагулянтом є сульфат алюмінію, який застосовується на всіх станціях підготовки питної води, а також на промислових підприємствах. Інші коагулянти використовують невеликими партіями час від часу. Незважаючи на те, що сульфат алюмінію є самим доступним та дешевим коагулянтом на Україні, за ефективністю він суттєво поступається гідроксохлоридам алюмінію, призводить до внесення у воду значної кількості сульфат-аніонів [1, 2]. Основні солі алюмінію у порівнянні з сірчаноокислим алюмінієм мають ряд наступних переваг: ефективніше знижують каламутність, забезпечують пластівцеутворення у широкому діапазоні доз коагулянту без регулювання рН очищуваної води, коагулюють у більш широкому діапазоні рН води, майже не знижують рН та лужний резерв води, завдяки чому різко знижується кислотна корозія трубопроводів та залізобетонних споруд, утворюють більш крупні пластівці, які осідають краще, ніж при використанні сульфату алюмінію, що підвищує ефективність експлуатації очисних споруд і дозволяє зменшити їх розміри, ефективніше знижують кольоровість води і можуть використовуватися для очищення гуміномістких стічних вод, при їх використанні у воду вноситься менша кількість аніонів, крім того, заміна сульфат-іону на хлорид у питній воді доцільна з точки зору гігієни [3]. Також до загальновідомих переваг гідроксохлоридів [4] у порівнянні з іншими реагентами відносять: можливість використання ГОХА при низьких температурах, менші дози реагентів і низькі залишкові концентрації алюмінію, збільшення фільтроциклу, покращення показника стабільності води, підвищення незаражуючої дії за рахунок більш глибокої коагуляції домішок.

Гідроксохлориди алюмінію знаходять широке застосування в розвинутих країнах. В Україні проблеми покращення якості очистки води за рахунок використання гідроксихлоридів алюмінію не вирішуються тому, що технології отримання гідроксохлоридів алюмінію, які розроблені на сьогоднішній день базуються або на застосуванні складного обладнання, або на використанні металевого алюмінію, що робить вартість реагенту досить високою [5,6].

На сьогодні гостро стоїть проблема утилізації червоного шламу – відходів глиноземних заводів, зокрема, Миколаївського глиноземного заводу (МГЗ), який у своєму складі містить оксиди алюмінію та заліза.

Тому метою даної роботи була оцінка коагулянтів, синтезованих із відходів виробництва алюмінію-шламів, що містять сполуки алюмінію та заліза, шляхом їх обробки розчинами соляної та сірчаної кислот, а саме, визначення ефективних доз синтезованих коагулянтів, які забезпечують освітлення та знебарвлення води при її очищенні відстоюванням та фільтруванням.



### 3. Виконання досліджень, аналіз отриманих результатів

При проведенні досліджень використовували модельні розчини бентоніту з концентрацією 100 мг/дм<sup>3</sup> та гумату натрію з концентрацією 25 мг/дм<sup>3</sup> в артезіанській воді м. Миколаєва. Для обробки води використовували синтезовані коагулянти: КШ-1, отриманий при обробці шламу сірчаною кислотою (містить сульфати заліза та алюмінію), та КШ-2, отриманий при обробці шламу соляною кислотою (містить гідроксохлориди алюмінію). Для порівняння в якості коагулянтів використовували сульфат алюмінію та Полвак.

Для зниження каламутності модельної суспензії бентоніту, а також для зниження кольоровості суспензії гумату натрію до проби води об'ємом 200 см<sup>3</sup> додавали розраховану дозу коагулянту, воду інтенсивно перемішували 2–3 хвилини, після чого відстоювали 2 години. Після відстоювання визначали каламутність та кольоровість. Відстоюну воду фільтрували через паперовий фільтр «червона стрічка». Після чого у відібраній пробі визначали залишкову каламутність, кольоровість фільтрату, залишкові концентрації алюмінію та заліза. Каламутність, що виражається у мг SiO<sub>2</sub> на 1 дм<sup>3</sup> води, визначали фотоколориметричним методом [7], кольоровість в градусах хромато-кобальтової шкали, залишкові концентрації алюмінію та заліза визначали тим же методом.

Ступінь освітлення (Z) розраховували за формулою:

$$Z = ((M_b - M_3)/M_b) \cdot 100 \%,$$

де Z – ступінь освітлення, %, M<sub>b</sub> – каламутність вихідної суспензії, мг/дм<sup>3</sup>, M<sub>3</sub> – залишкова каламутність води, мг/дм<sup>3</sup>.

Про ефективність освітлення суспензії бентоніту в артезіанській воді можна судити за результатами, наведеними у таблиці 1.

Таблиця 1 – Вплив коагулянтів на ефективність освітлення суспензії бентоніту в артезіанській воді (M = 135 мг/дм<sup>3</sup>, Ж = 4,6 мг-екв/дм<sup>3</sup>, Л = 4,5 мг-екв/дм<sup>3</sup>, рН = 7,95) після відстоювання протягом 2-х годин (I) та після відстоювання та фільтрування (II)

Коагулянт	Доза коагулянту (по Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), мг/дм <sup>3</sup>	рН	Каламутність, М, мг/дм <sup>3</sup>		C <sub>Al</sub> <sup>3+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	C <sub>Fe</sub> <sup>3+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	Ступінь освітлення, Z, %	
			I	II			I	II
–	–	8,09	52,0	9,7	–	–	61,5	92,8
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2,5	8,05	56,0	2,5	0,06	–	58,5	98,1
	5,0	7,94	59,0	1,2	0,09	–	56,3	99,1
	7,5	7,95	63,0	0,9	0,12	–	53,3	99,3
	10,0	7,94	50,0	0,0	0,18	–	63,0	100,0
	15,0	7,94	30,0	0,0	0,11	–	77,8	100,0
	20,0	7,97	28,0	0,0	0,08	–	79,3	100,0
КШ-1	2,5	7,84	84,0	5,0	0,03	0,07	37,7	96,3
	5,0	7,47	81,0	4,0	0,02	0,08	40,0	97,0
	7,5	7,26	56,0	1,2	0,01	0,09	58,5	99,1
	10,0	7,03	43,0	0,5	0,05	0,07	68,1	99,6
	15,0	6,98	20,0	0,3	0,04	0,08	85,2	99,8
	20,0	6,56	20,5	0,0	0,05	0,10	84,8	100,0
КШ-2	2,5	8,14	52,0	11,5	0,01	0,00	61,5	91,5
	5,0	7,87	26,0	1,1	0,01	0,01	85,2	99,2
	7,5	7,28	20,0	0,0	0,02	0,00	93,3	100,0
	10,0	7,18	9,0	0,0	0,11	0,05	93,3	100,0
	15,0	7,07	5,0	0,0	0,02	0,07	96,3	100,0
	20,0	6,69	3,0	0,0	0,03	0,10	97,8	100,0
Полвак	2,5	8,00	50,0	7,2	0,08	–	63,7	94,7
	5,0	7,98	46,5	4,2	0,08	–	65,6	96,9
	10,0	7,97	43,0	1,0	0,12	–	68,1	99,3
	15,0	7,90	40,0	0,3	0,10	–	70,4	99,8
	20,0	7,85	35,5	0,0	0,05	–	73,7	100,0

Як видно з табл. 1, коагулянти сприяють підвищенню ефективності освітлення обробленої модельної суспензії як при відстоюванні (час відстоювання 2 години), так і при фільтруванні. Для сульфату алюмінію відмічене суттєве підвищення ефективності освітлення у порівнянні з контрольним дослідом при дозах 15–20 мг/дм<sup>3</sup> за Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Коагулянт отриманий зі шламу при обробці сірчаною кислотою (КШ-1) підвищує ефективність освітлення при дозах >10 мг/дм<sup>3</sup>, а Полвак та коагулянт КШ-2 (синтезований зі шламу та соляної кислоти) суттєво підвищують ефективність освітлення при дозах >5 мг/дм<sup>3</sup>. При цьому при 5 мг/дм<sup>3</sup> КШ-2 забезпечує ступінь освітлення суспензії та рівні 85,2 %, тоді як Полвак при тій самій дозі забезпечував ступінь освітлення на рівні 65,6 %. Полвак – це коагулянт, який виробляється на Україні, який містить 2/3 та 1/3 гідроксохлоридів алюмінію. Його, як і сульфат алюмінію, використовували для порівняння.

Слід відмітити, що коагулянт КШ-2 значно ефективніший, у порівнянні з усіма використаними у даному досліді реагентами. Так, при дозах 10–20 мг/дм<sup>3</sup> (за Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) він забезпечував зниження каламутності від 3 до 9 мг/дм<sup>3</sup>, що значно краще, ніж для Полваку (35–43 мг/дм<sup>3</sup>) та сульфату алюмінію (28–50 мг/дм<sup>3</sup>).

При використанні фільтрування було відмічено високу ефективність освітлення для всіх використаних коагулянтів. В усіх випадках не відмічено підвищення концентрації за алюмінієм та залізом у представлених дослідях.

Для визначення ефективності коагулянтів при знебарвленні води були використані модельні розчини гумату натрія з кольоровістю 278 градусів хромато-кобальтової шкали (ХКШ). Про ефективність знебарвлення протягом двох годин від дози коагулянту можна судити по рис. 1.

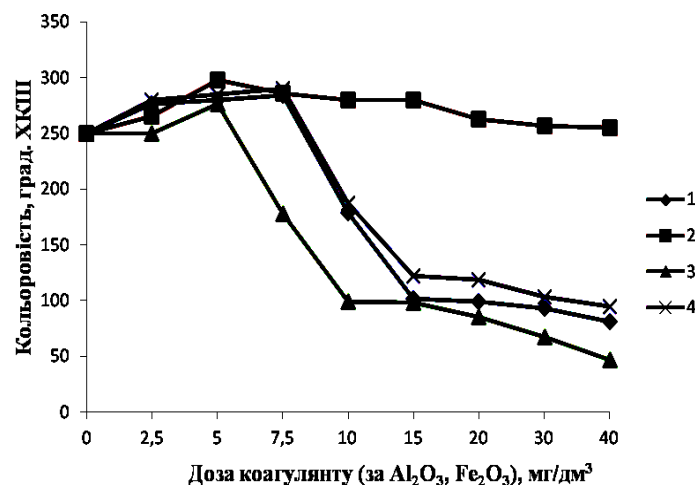


Рисунок 1 – Залежність кольоровості модельного розчину гумату натрію в артезіанській воді (K = 278 град. ХКШ, Ж = 4,6 мг-екв/дм<sup>3</sup>, Л = 4,5 мг-екв/дм<sup>3</sup>, рН = 7,65) від дози коагулянту після відстоювання протягом двох годин при використанні реагентів: Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; (1); КШ-1 (2); КШ-2 (3); Полвак (4)

Слід відмітити, що при підвищеній кольоровості води у річці Дніпро часто навіть збільшення дози коагулянту у два рази не дозволяло досягти зниження кольоровості до допустимих 20 град. ХКШ. Тому у даній серії дослідів концентрації коагулянту досягали 2,5–40 мг/дм<sup>3</sup> за Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Як видно з рис. 1 використання коагулянту КШ-1 було неефективним. При відстоюванні кольоровість розчину не змінювалась при підвищенні дози коагулянту до 40 мг/дм<sup>3</sup>. Можливо такі високі значення кольоровості пов'язані із високим вмістом сульфату заліза (III) у коагулянті. Саме залишки іонів або колоїдних часток із залізом можуть спричинити підвищення кольоровості розчину при збільшенні дози коагулянту. Проте, коагулянт КШ-2, який також містить іони заліза, був найефективнішим при знебарвленні води, забезпечивши зниження кольоровості із 278 до 47 град. ХКШ при підвищенні дози з 2,5 до 40 мг/дм<sup>3</sup>.

Ще кращими були результати при очищенні води відстоюванням та фільтруванням (рис. 2). При цьому коагулянт КШ-1 за ефективністю не поступався сульфату алюмінію та коагулянту Полвак, а коагулянт КШ-2 був найефективнішим і при дозах 15–40 мг/дм<sup>3</sup> забезпечував зниження кольоровості до 0,0–20,0 град. ХКШ, що відповідає вимогам до якості питної води.

Як видно з рис. 1 та 2, кольоровість розчинів знижується із зростанням дози коагулянтів, як при відстоюванні, так і при фільтруванні. Це пов'язано не лише з коагуючою дією реагентів, а й із зниженням рН розчинів, що обумовлює зниження розчинності гумінових кислот у воді.

Виняток при використанні коагулянту КШ-1, коли кольоровість розчину не знижувалась при зростанні дози коагулянту при відстоюванні, очевидно, обумовлений утворенням золів  $Fe(OH)_3$ , стабільність яких зростає із зниженням рН. Проте, при фільтруванні данні золі легко видаляються, що і забезпечує задовільну ефективність коагулянту при знебарвленні води.

Те, що у розчині, до якого додавали коагулянт КШ-1, відсутні іони негідролізованого заліза (III) показано на рис. 3. Як видно з рисунку, залишкова концентрація іонів алюмінію та заліза не перевищувала допустимий рівень у жодному випадку. В разі використання коагулянтів КШ-1 та сульфату алюмінію відмічено зростання залишкового вмісту алюмінію із зростанням дози коагулянту, а для КШ-1 і зростання залишкового вмісту заліза. Але при цьому їх концентрація не перевищувала  $0,2 \text{ мг/дм}^3$ . В разі коагулянтів Полвак та КШ-2 залишкові концентрації металів не перевищували  $0,08 \text{ мг/дм}^3$ , а в окремих випадках і  $0,02 \text{ мг/дм}^3$ .

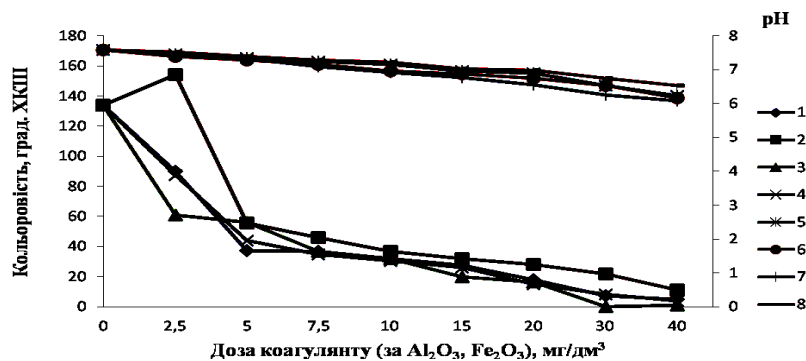


Рисунок 2 – Залежність кольоровості (1; 2; 3; 4) та рН (5; 6; 7; 8) модельного розчину гумату натрію в артезіанській воді ( $K = 278$  град. ХКШ,  $J = 4,6 \text{ мг-екв/дм}^3$ ,  $L = 4,5 \text{ мг-екв/дм}^3$ ,  $pH = 7,65$ ) від дози коагулянту після відстоювання та фільтрації при використанні реагентів:  $Al_2(SO_4)_3$  (1; 5); КШ-1 (2; 6); КШ-2 (3; 7); Полвак (4; 8)

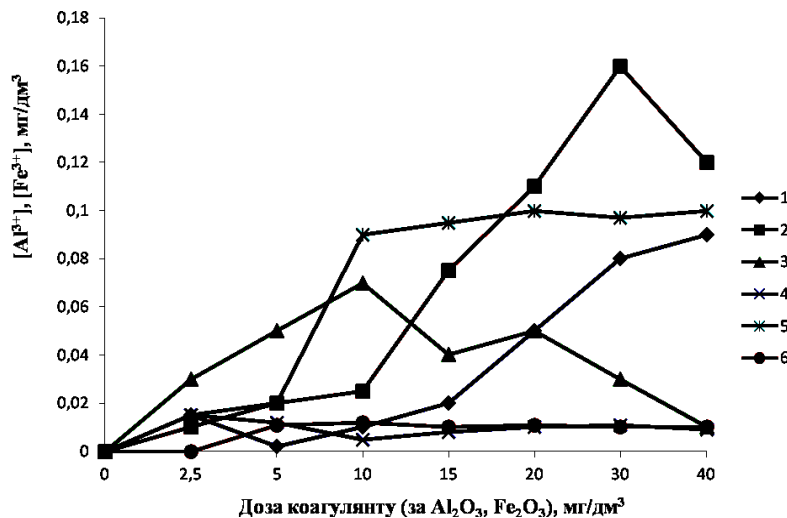


Рисунок 3 – Залежність залишкової концентрації іонів алюмінію (1; 2; 3; 4) та заліза (5; 6) від дози коагулянту при обробці модельного розчину гумату натрію в артезіанській воді ( $K = 278$  град. ХКШ,  $J = 4,6 \text{ мг-екв/дм}^3$ ,  $L = 4,5 \text{ мг-екв/дм}^3$ ) реагентами: сульфат алюмінію (1); КШ-1 (2; 5); КШ-2 (3; 6); Полвак (4)

#### 4. Висновки

Вивчено процеси освітлення суспензії бентоніту при використанні синтезованих коагулянтів КШ-1, КШ-2.

Показано, що коагулянт КШ-2 по своїй ефективності переважає відомі коагулянти та КШ-1, як при відстоюванні, так і при їх фільтруванні.

Встановлено, що коагулянт КШ-2, що містить гідроксохлориди алюмінію, забезпечував ефективне знебарвлення розчинів гумату натрію при дозах нижчих  $5 \text{ мг/дм}^3$ , як при відстоюванні, так і при фільтруванні. Ефективні дози сульфату алюмінію, коагулянтів Полвак і КШ-1 були значно вищими.

Показано, що при використанні нових і відомих коагулянтів при освітленні та знебарвленні води залишковий вміст алюмінію (для КШ-1 та КШ-2 алюмінію та заліза) не перевищував  $0,2 \text{ мг/дм}^3$ .

### Література

1. Васильева Е.С. Коагулянты в процессах водоочистки / Е.С. Васильева, И.И. Волкова, Н.А. Тимашева // Успехи в химии и химической технологи. – 2005. – 19, № 6. – С. 10–11.
2. Гетманцев С.В. Очистка сточных вод с применением алюмосодержащих коагулянтов / С.В. Гетманцев, А.В. Сычѳв, Г.Б. Рашковский // Цветная металлургия. – 2005. – № 10. – С. 19–22.
3. Шаблій Т.О. Синтез коагулянтів для інтенсифікації процесів освітлення води / Т.О. Шаблій // Восточно-европейский журнал передових технологий. – 2012. – № 5/6(59). – С. 23–28.
4. Шаблій Т.О. Розробка коагулянтів для інтенсифікації освітлення стічних вод картонно-паперових виробництв / Т.О. Шаблій // Восточно-европейский журнал передових технологий. – 2013. – № 1/6(61). – С. 41–44.
5. Харитонов А.С. Повышение эффективности коагуляционной очистки воды с использованием новых типов флокулянтов и коагулянтов / А.С. Харитонов // Энергосбережение в Саратовской области. – 2005. – № 2. – С. 25–28.
6. Гетманцев С.В. Применение коагулянтов на российских водопроводах / С.В. Гетманцев // ЭКВАТЭК – 2006: 7-й международный конгресс “Вода: экология и технология”. – Москва, 2006. – С. 166.
7. Лурье Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова. – М.: Химия, 1974. – 335 с.

УДК 628.16 (088.8)

Гомеля Н.Д., Крысенко Т.В., Трохименко А.Г.

### ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ КОАГУЛЯНТОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ, ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДЫ

В работе приведена оценка эффективности коагулянтов, синтезированных из отходов алюминиевых производств – шламов, содержащих соединения алюминия и железа, путем их обработки растворами соляной и серной кислот. Исследована зависимость степени осветления и обесцвечивания водных суспензий в зависимости от типа и дозы коагулянта в процессах отстаивания и фильтрования.

Gomelya M.D., Krysenko T.V., Trohymenko G.G.

### EVALUATION OF EFFICIENCY OF COAGULUANES SYNTHESIZED FROM WASTE MANUFACTURED BY ALUMINUM AT WATER TREATMENT

In this work, an estimation of the efficiency of coagulants synthesized from waste aluminum production - sludges containing aluminum and iron compounds by treatment with solutions of hydrochloric and sulfuric acids is given. The dependence of the degree of treatment and discoloration of aqueous suspensions, depending on the type and dose of coagulant in the processes of settling and filtering, was investigated.

### НОРМАТИВНО-ПРАВОВЫЕ И ИНФОРМАЦИОННО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ, ВЫЗВАННЫЕ ОТКАЗОМ ОТ IT-СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ ХОЗЯЙСТВЕННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬЮ

Проблема повышения эффективности работы финансовых органов предприятий, как по вертикали, так и по горизонтали всегда имело непреходящее значение. В Советском Союзе регулярный подход к решению этой проблемы можно отнести к середине 80-х годов, когда в рамках системы ISO был переведен и введен в виде ГОСТа стандарт ISO 5807-85 “Единая система программной документации. Схемы алгоритмов, программ, данных и систем”. В этот период существовали объективные причины, не позволившие осуществить комплексную автоматизацию процессов финансового и материального учета предприятий. Первая причина – недостаточная техническая оснащенность предприятий, и, как следствие, отраслей в целом. Второй причиной было отсутствие даже локальных сетей на уровне служб предприятий. К третьей причине следует отнести отсутствие подготовленного персонала специалистов, как разработчиков таких систем, так и пользователей.

Здесь уместно подчеркнуть, что переход предприятий на универсальную платформу для автоматизации указанных выше процессов начал осуществляться с начала 2000 года после принятия Закона Украины “О бухгалтерском учете и финансовой отчетности в Украине”. В качестве базового программного обеспечения рекомендовалось 1С:Предприятие. Как видно, внедрение продолжается на протяжении двух десятилетий и не завершено до настоящего времени, о чем свидетельствует ежегодное увеличение расходов бюджетных средств. Так, только через систему ProZorro в 2015–2017 годах на лицензию, установку, сопровождение и обучение 1С для бюджетных организаций израсходовано свыше 17 млн.грн. [1]. По имеющимся данным, на начало 2017 года приблизительно 80 % частных компаний, а это 300 тыс. предприятий, использовали 1С.

В этой связи возникает задача проанализировать эффективность работы финансовых органов, которые успели в своей деятельности создать 1С платформы, выявить угрозы экономической безопасности, и, на этой основе разработать принципиальные направления, которые позволили бы эффективно работать финансовым службам госпредприятий и не допускать событий, реализующих выявленные угрозы экономической безопасности. Данная задача стала особо актуальной после принятия политического решения президентом Украины (Указ от 15.05.2017 № 133 на решение СНБО “О применении персональных специальных экономических и др. ограничительных мер (санкций)” против физических и юридических лиц из России, в том числе компаний-поставщиков ERP систем (ООО “1С” и ее дочерних предприятий в Украине, ЗАО “Галактика центр”, ООО “Корпорация Парус”) и компаний-разработчиков программного обеспечения (“АВВУУ”, ООО “Аби Украина ЛТД”). Санкции предусматривают блокирование активов – временное ограничение права лица пользоваться и распоряжаться принадлежащим ему имуществом, ограничение торговых операций, предотвращение вывода капиталов за пределы Украины, приостановка исполнения экономических и финансовых обязательств.

Для этого рассмотрим укрупненную структурную схему использования 1С в системе автоматизированного управления хозяйственной деятельностью предприятия (рис. 1)

Анализ приведенной схемы показывает, что исключение 1С из системы управления предприятия приводит к глобальному нарушению работы систем. Таким образом становится понятным, что программное информационное обеспечение является основополагающим образующим фактором в системе автоматизированного управления хозяйственной деятельностью. Факторы, влияющие на эту систему, по мере убывания значимости представлены на луковичной диаграмме (рис. 2).

Результаты проведенного анализа показывают, что последствия срыва работы 1С значительны и приводят к следующим последствиям:

1. угроза внешнего воздействия при ручном вводе данных и их обработке;
2. потеря оперативности, скорости обработки и анализа данных,
3. потеря контроля о финансовых и материальных потоках в реальном масштабе времени,
4. усложняются взаимодействия между подразделениями организации и предприятиями в целом;
5. возрастает угроза ошибок при работе, вызванная ручным вводом информации, что дестабилизирует работу предприятия.

В целом, можно заключить, что исключение 1С из системы управления хозяйственной деятельностью предприятия на современном этапе снижает эффективность работы финансово-экономической службы предприятия, отбрасывая на 25–30 лет назад.

# СИСТЕМИ УПРАВЛІННЯ ТА ОБРОБКИ ІНФОРМАЦІЇ

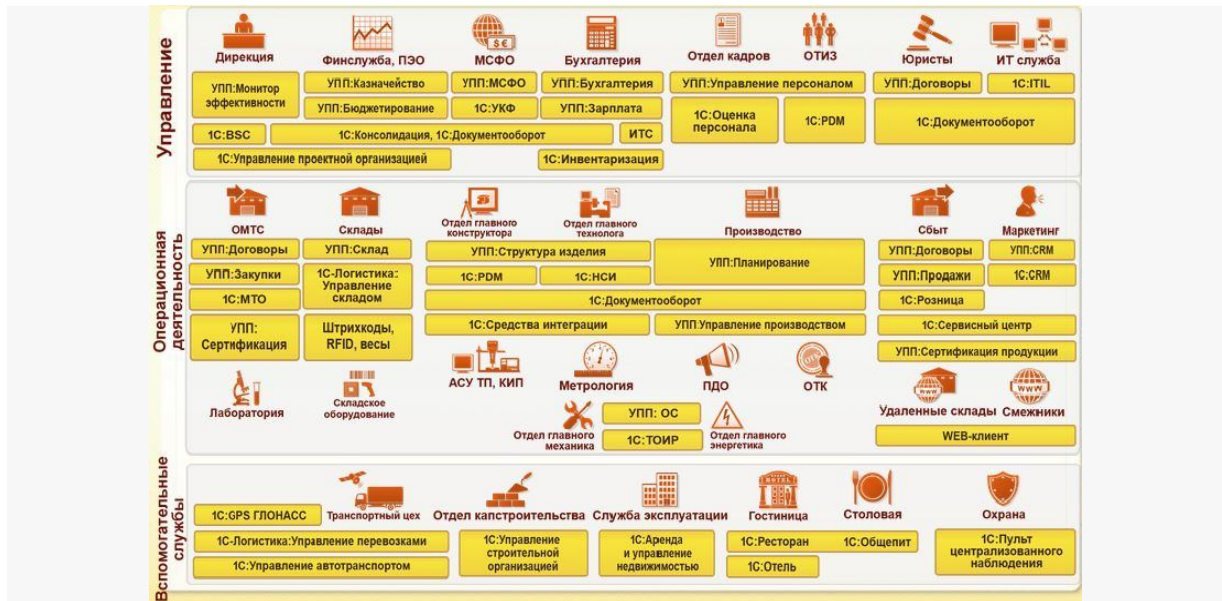


Рисунок 1 – Структурная схема использования 1С в системе автоматизированного управления хозяйственной деятельностью предприятия [2]

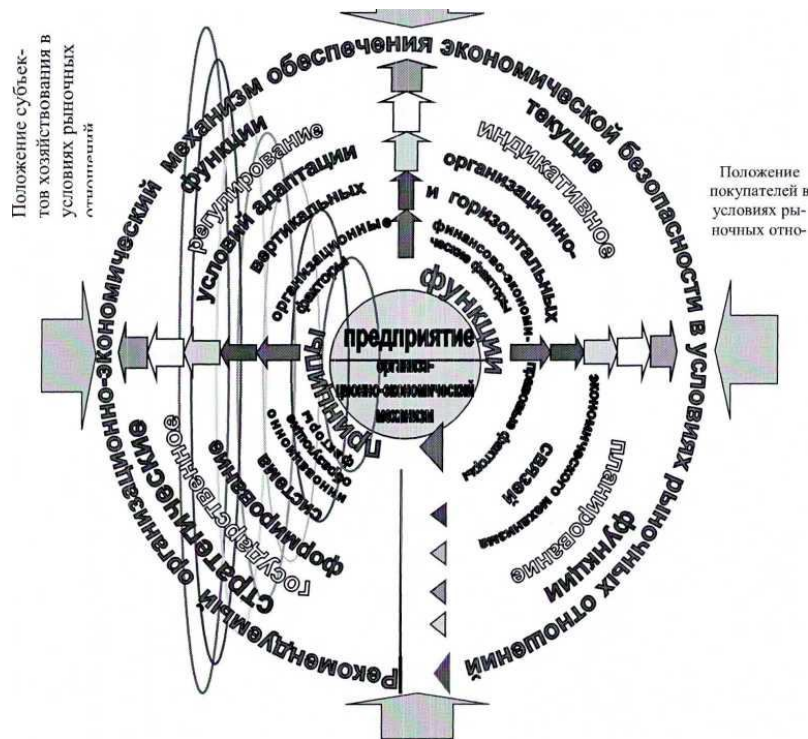


Рисунок 2 – Факторы, влияющие на систему автоматизированного управления хозяйственной деятельностью предприятия [3]

Каких еще последствий можно ждать от сложившейся ситуации. Можно указать два предельных случая:

1. Пассивный сценарий. Когда предприятие, несмотря на запрет, продолжает использовать 1С платформу, затрачивая собственные средства, связанные с использованием этой программы. Это, в свою очередь, будет приводить к расширению коррупции и скрытых форм дохода, обслуживающих 1С специалистов, и как следствие, к аресту банковских счетов.

2. Активный сценарий. Когда будет создана компания или предприятие, которое возьмет на себя обслуживание и поддержку 1С в Украине уже под украинским брендом фактически без разработки новой системы. Такая ситуация также приведет к коррупции, но уже в государственных масштабах, когда государственные средства будут передаваться этой компании, которая по сути, не является разработчиком нового программного продукта, а лишь заполнит созданный вакуум.

С государственной точки зрения ни первый, ни второй пути неприемлемы, поскольку направлены на стагнацию и деградацию системы управления хозяйством, провоцируют коррупционную деятельность, и приводит к незаконному расходованию бюджетных средств.

Переход большинства предприятий различных форм собственности на информационное обеспечение компании-поставщика 1С непосредственно влияет на принятие управленческих решений, как на уровне государства, так и на уровне предприятия. Использование базового или специализированного программного обеспечения стало нормой для всех сфер экономики в Украине. Рынок не может предложить аналогичного по стоимости и функционалу программного продукта, да и нет кадрового ресурса, умеющего работать с альтернативным программным обеспечением. На это нужно время.

Кроме этого, по информации Бухгалтерского бюро Стандарт, продвижение программы 1С произошло на государственном уровне, и ее исчезновение повлечет в первую очередь сбой в работе Государственной Фискальной Службы. Советник главы Минфина Елена Макеева прогнозирует коллапс в фискальных органах из-за этого решения. Интересен совет чиновницы перейти на аутсорс бухгалтерских услуг [4].

На сегодняшний день уже установленное ПО используется и далее, но уже с определенными трудностями обновления и обслуживания. Процесс миграции также потребует времени, ведь нельзя разом остановить оформление сотен документов, которые обрабатываются ежедневно.

Государственные структуры и бюджетные организации спустя полгода так и не перешли на некий “украинский софт”, о котором заявил Турчинов (хотя пока непонятно, что это такое).

В комментарии «Вести» региональный менеджер по развитию компании TotalSoft Роман Кифяк предположил, что после запрета 1С стратегические предприятия будут переходить на продукты SAP или Oracle. Однако заплатить за SAP \$1 млн. или €50–80 тыс. может только крупный или средний бизнес.

Специалисты в области IT-технологий считают, что продукция "1С" может повторить путь антивируса Касперского, который тоже попал под запрет в Украине. В итоге это программное обеспечение начали продавать через украинское юрлицо [5].

Система программ «1С:Предприятие 8» включает в себя платформу и прикладные решения, разработанные на ее основе, для автоматизации деятельности организаций и частных лиц. Сама платформа не является программным продуктом для использования конечными пользователями, которые обычно работают с одним из многих прикладных решений (конфигураций), разработанных на данной платформе. Такой подход позволяет автоматизировать различные виды деятельности, используя единую технологическую платформу.

Конкурентным преимуществом программ 1С является их адаптация под еще советские стандарты бухучета, которые по большому счету мало изменились в Украине. При этом существенная часть необходимых обновлений этих продуктов связана не столько с программами, сколько с обновлением законодательства. К преимуществам 1С также относятся: гибкая цена – от нескольких тысяч до нескольких десятков сотен (в зависимости от масштабов компаний), быстрое обновление, язык – интерфейс, возможность создания специальных предложений под платформу 1С под конкретные нужды предприятия с учетом их отраслевых особенностей.

Управляющий партнер SBT Systems Ukraine, вице-президент Ассоциации IT Украины Дмитрий Овчаренко говорит, что внедрение любой ERP-системы занимает как минимум несколько месяцев, а в случае автоматизации крупных предприятий – до 1 года. В случае с заменой 1С на другие программы может сработать практика конкурентного перехода – это стандартное решение при продаже нового ПО, которое заключается в том, что покупатель платит за переход на новую программу столько же, а то и меньше, чем за годовое использование старого ПО. «Плюс в эту стоимость входит годовая поддержка нового продукта», – пояснила Колос, добавив, что так поступали продавцы антивирусов после того, как Лаборатория Касперского и Доктор Веб попали в санкционный список [4].

Проекты, которые были бы альтернативой 1С, в основном не выжили. Частные компании работали над интеграционной платформой, которая предназначена для интеграции и миграции 1С с другими сервисами и используют ее для реализации стратегии построения сервисно-ориентированного монополиста с государственными корнями.

Украина с 1992 года является участницей ОБСЕ, что предполагает обеспечение безопасности и в сфере экономики на основании подписанного в декабре 2003 года “Стратегии ОБСЕ в области экономического и экологического измерений” с целью создания более стабильных условий для развития, укрепления экономического сотрудничества и интеграции.

Экономическая безопасность предусматривает принятие управленческих решений, обеспечение оптимального объема финансирования, контроль и анализ за величиной затрат и оборотных средств, мониторинг показателей достижения стратегических целей. Основными критериями оптимизации для ее обеспечения являются:

1. *Длительность процесса.* Например, часто встречаются ситуации, когда текущее планирование платежей производится до 25-го числа текущего месяца на следующий, а планирование затрат и себестоимости – к первым числам планового месяца, разрыв в процессах приводит к невозможности определения связи между потребностью в ресурсах и объемами их закупок и платежей по ним.

2. *Полнота, своевременность получения и достоверность информации.* Определяется на основании требований руководства и собственников, но ситуация, когда, например, мы знаем объем заработанной прибыли, но точно не знаем, в каких направлениях бизнеса, за счет продаж каких продуктов, в каких регионах она была получена, должна быть устранена.

3. *Трудоемкость процесса, которая напрямую влияет на его стоимость.* Иногда приходится сталкиваться с ситуациями, когда финансовая служба увлекается «копанием в мелочах», анализируются детально мелкие статьи затрат до отдельных операций. Даже если удастся что-то сократить, эффект будет незначительным, а времени потрачено много [6].

Принимая во внимание изложенное выше, на современном этапе актуальным является вопрос выбора пути комплексного преодоления перечисленных проблем, которые сводятся к принципиальному решению о собственной новой разработке программного продукта или покупке опять же иностранной разработки. В этой связи можно подчеркнуть, что с государственной точки зрения предпочтительным является первый путь, однако, его осуществление связано с большими временными и материальными затратами, а самое главное – проблематичным представляется наличие соответствующих специалистов, объединенных в одно предприятие. Второй путь может быть осуществлен в сравнительно короткие сроки, но при этом потребует больших затрат на приобретение, распространение, поддержание этого программного продукта. При этом сохраняется опасность второй раз “наступить на те же грабли”. Для того, чтобы этого не произошло, представляется целесообразным принять во внимание принципиальную направленность Украины на евроинтеграцию и партнерство с НАТО, и с учетом их опыта, принять соответствующее решение на использование унифицированного в ЕС и НАТО программного обеспечения.

### Литература

1. Материалы из сети Internet-ресурса <https://tender.uub.com.ua/>.
2. Материалы из сети Internet-ресурса <https://www.google.com.ua/search?tbm>.
3. Экономическая безопасность: теория, методология, практика / под науч. ред. Никитенко П.Г., Булавко В.Г./ Институт экономики НАН Беларуси. – Минск: Право и экономика, 2009. – 394 с.
4. Материалы из сети Internet-ресурса <https://minfin.com.ua/2017/05/16/27837113/>.
5. Материалы из сети Internet-ресурса <https://www.obozrevatel.com/finance/business-and-finance/96320-zapret-1s-v-ukraine-poyavilis-razyasneniya-dlya-polzovatelej.htm>.
6. Макаренко Д., Кравченко А. Оптимизация бизнес-процессов финансовой функции // Финансовый директор.– 2005 – № 3.

Аніпко Л.В.

### НОРМАТИВНО-ПРАВОВІ ТА ІНФОРМАЦІЙНО-ТЕХНІЧНІ ПРОБЛЕМИ, ЩО СТАЛИСЯ У НАСЛІДОК ЗАПЕРЕЧЕННЯ ВИКОРИСТАННЯ ІТ-СИСТЕМ УПРАВЛІННЯ ГОСПОДАРСЬКОЮ ДІЯЛЬНІСТЮ

Проаналізовано та спрогнозовано загрози та наслідки виключення платформи типу 1С із автоматизованої системи управління господарством. Наведено критичні сценарії що можуть бути здійснені, та наведено принципові шляхи подолання наданих загроз.

Ludmila V.Anipko

### SOME JUSTICE AND IT PROBLEM FOR FORBIDDEN USING IT-SYSTEM FOR ENTERPRISE CONTROLE



УДК629.735.33.001.2

Таврин В.А., Патюков О.В.

### ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ ВИЗУАЛЬНОЙ НЕЗАМЕТНОСТИ БЕСПИЛОТНЫХ СРЕДСТВ МОНИТОРИНГА ПОВЕРХНОСТИ ЗЕМЛИ

Необходимость использования беспилотных средств мониторинга поверхности земли для контроля соблюдения правил дорожного движения на дорогах страны вызвано отсутствием средств постоянного наблюдения за нарушителями в режиме реального времени. Известно немало случаев, когда нарушителей правил движения сдерживает только выявление ними сотрудников ГАИ или камер наружного наблюдения.

Визуальный способ обнаружения воздушных средств мониторинга земли является единственно доступным для автолюбителей поскольку никаких инструментальных средств обнаружения у них нет.

Таким образом обеспечение визуальной незаметности беспилотных средств мониторинга поверхности земли является актуальным.

Практические рекомендации по обеспечению визуальной незаметности беспилотных летательных аппаратов (БПЛА) основаны на методике оценки влияния погодных условий и рельефа местности на высотные характеристики БПЛА и модифицированной модели визуальной заметности БПЛА.

Эти рекомендации реализуются поэтапно и позволяют оценить вероятность обеспечения визуальной незаметности средств мониторинга  $P_{виз}$ .

Оценку вероятности обеспечения визуальной незаметности  $P_{виз}$  выполним для БПЛА изготовленных в США, Франции и ФРГ, а также для микро аппарата "Аист" разработанного в НИИ ПФМ ХАИ Национального аэрокосмического университета им. Н.Е. Жуковского "Харьковский авиационный институт" (табл. 1) [1, 2].

Таблица 1 – Основные летно-технические и геометрические характеристики БПЛА

Тип ДПЛА	$L\phi$ , м	$H$ , м	$V_H$ , м/с
CL-289	3,50	350	33
Grekerelle	2,75	350	51
Skylark	2,20	350	40
Silver Fox	1,50	350	30
Аист	1,20	50	33
Silent Eyes	0,50	350	33

На первом этапе предполагается ряд допущений:

– высоту полета БПЛА назначаем из условия полета над местностью, на которой отсутствуют препятствия, а в день полета на высоте 500 м статистическая вероятность видимости наземного объекта с высоты  $H_n p_{вз}^*$  стремится к 1. Для рассматриваемого случая минимально безопасная высота полета равна градиентной высоте  $H_{мин} = 350$  метров. При этом шероховатость поверхности Земли на скорость ветра не влияет [3].

Оценки статистической вероятности видимости наземного объекта с высоты  $H_B$  за год  $p_{вз}^*$  с учетом длительности тумана, ветра, облачности, обильного дождя (табл. 2) при  $H_0^{мин} = 500$  м показывают, что для видимости с высоты 100 м для г. Киева и г. Харькова  $p_{взг}^*$  стремится к 1 [4].

Таблица 2 – Вероятность видимости объекта на земле с учетом длительности различных погодных условий для г. Киева и г. Харькова

Учитываемые погодные условия	Видимость с высоты $H_B$ , м	$p_{взг}^*$	
		г. Киев	г. Харьков
Туман, ветер, облачность, обильный дождь, при $H_0^{мин}=500$ м	100	0,967	0,916
	200	0,952	0,857
	500	0,594	0,807
	1000	0,381	0,675

На высоте 200 м для г. Киева  $p_{\text{вз}}^* = 0,952$ , а для г. Харькова 0,857. На высоте 500 м для г. Киева  $p_{\text{вз}}^* = 0,594$ , а для г. Харькова 0,807.

– ширина зоны визуальной заметности  $d_3 = \frac{L_{\phi} \sin^2 q_{\min} \cos q_{\min}}{2 \operatorname{tg} \frac{1'}{2}}$  определяется высотой полета, боковым

уклонением, а следовательно, дальностью от наблюдателя до БПЛА от  $D_{\varepsilon=1}$ , до  $D_{\varepsilon_{\max}}(D_{i+1})$ , поскольку на БПЛА устанавливаются оптико-электронные средства разведки для сканирования местности в плане и в перспективе. И если наземный наблюдатель обнаружит БПЛА после пролета им точки  $D_{i+1}$ , то информация о нем уже будет передана на землю в реальном масштабе времени [4];

– БПЛА выполняет горизонтальный полет с постоянной скоростью равной средней скорости  $V_{\text{ср}}$ . (табл. 1);

– значения курсового угла БПЛА  $q_n$  находятся в пределах  $0^\circ < q_n \leq 90^\circ$ .

На первом этапе находим значения  $q_{n1} = q_{\min}$  при  $\varepsilon_{n1} = 1'$ ,  $q_{n1} = q_{n1\varepsilon=15}$  при  $\varepsilon_{n1} = 15'$ .

В диапазоне угловых размеров БПЛА  $15' \geq \varepsilon_n \geq 1'$  условная вероятность визуального обнаружения (заметность)  $p_{\text{об}} \in (0;1)$  [4].

Условную вероятность визуального обнаружения БПЛА  $p_{\text{об}}$  находим для значения  $\varepsilon_{n1}$ , по условию

$$p_{\text{об}} = \begin{cases} 0, & \text{при } \frac{90^\circ - q_{n(\varepsilon_{n1} < \varepsilon_n = 1')}}{90^\circ - q_{n(\varepsilon_n = 1')}} \\ \frac{\varepsilon_{n1}}{\varepsilon = 15'}, & \text{при } q_{n(\varepsilon_{n1} = 15')} \geq q_{n1} \geq q_{n(\varepsilon_n = 1')} \\ 1, & \text{при } \frac{90^\circ - q_{n(\varepsilon_{n1} \geq 15')}}{90^\circ - q_{n(\varepsilon_n = 1')}} \end{cases}$$

Вероятность визуального обнаружения наземным наблюдателем БПЛА при его однократном пролете в зоне поиска [5] определяется выражением:

$$P_{\text{обн}} = 1 - e^{-\frac{p_{\text{об}} V_s d_3}{S V_n}},$$

где  $p_{\text{об}}$  – условная вероятность обнаружения (визуальной заметности) БПЛА при условии, что он находится на осматриваемом наземным наблюдателем участке неба;  $V_n$  – скорость полета аппарата;  $d_3$  – ширина зоны визуальной заметности;  $S$  – площадь области обзора;  $\bar{v}_s$  – средняя скорость обзора, определяемая площадью осматриваемого наблюдателем участка неба, проецирующегося на “желтое пятно” глаза  $s_3(x,y)$ ,

$$\bar{v}_s = \frac{s_3(x,y)}{m_{t_s}},$$

$m_{t_s}$  – среднее время, через которое наблюдатель переносит взгляд с одного осматриваемого участка неба на другой.

Соотношение  $d_3 / V_n$  – это время полета БПЛА в районе визуального обнаружения ДПЛА с Земли  $t_{\text{пр}}$ . Значения  $t_{\text{пр}} = \operatorname{var}$  для конкретного типа летательного аппарата и при оценке  $P_{\text{обн}}$  изменяется от одной секунды до  $t_{\text{пр}} = \operatorname{const}$ .

На *втором этапе* определяем вероятность визуального обнаружения БПЛА наземным наблюдателем  $P_{\text{обн}}$

Знание зависимости текущих угловых размеров  $\varepsilon_{n1}$  конкретных типов БПЛА, состоящих на вооружении позволяет окончательно записать выражение для определения вероятности их визуального обнаружения наземным наблюдателем при его поиске в таком виде

$$P_{\text{обн}} = 1 - e^{-\frac{p_{\text{об}} t_{\text{пр}}}{t'_{\text{пр}}}}.$$

Вероятность визуальной незаметности летательного аппарата определяется как

$$P_{\text{внз}} = 1 - P_{\text{обн}}$$

По результатам вычислений (табл. 3) строим зависимости  $P_{\text{обн}}$  для различных типов БПЛА (табл. 1) и времени их полета в районе наземного наблюдателя для высоты полета 350 м (рис. 1).

Таблица 3 – Вероятности визуального обнаружения БПЛА наземным наблюдателем  $P_{\text{обн}}$  и вероятности его визуальной незаметности  $P_{\text{внз}}$

Тип БПЛА	$L_{\text{ф}}$ , м	$V_{\text{ср}}$ , м/с	$d_3/2$ , м	$t_{\text{пр}}$ , с	$P_{\text{об}}$	$L_{\text{ф}}/V_{\text{ср}}$ , с	$P_{\text{обн}}$	$P_{\text{внз}}$
CL-289	3,50	33	2025	61	0,41	0,057	0,34	0,66
Grekerelle	2,75	51	2002	39	0,39	0,054	0,33	0,67
Skylark	2,20	27	1761	65	0,335	0,081	0,28	0,72
Silver Fox	1,50	30	1450	46	0,275	0,05	0,24	0,76
АИСТ	1,20	33	949	37	0,168	0,036	0,16	0,84
Siltnt Eyes	0,50	33	527	16	0,07	0,0152	0,07	0,93

На *третьем этапе* проведем анализ полученных результатов.

Вероятность выполнения задачи обнаружения наземного объекта с помощью БПЛА  $P_{\text{внз}}$ , есть ни что иное как вероятность визуальной его незаметности.

Вероятность выполнения задачи обнаружения наземного объекта с помощью микро БПЛА “АИСТ” (высота полета 350 метров, скорость полета 33 м/с)  $P_{\text{внз}} = 0,84$ , а с помощью легкого “Silver Fox” (высота полета 350 метров, скорость полета 30 м/с)  $P_{\text{внз}} = 0,76$  (рисунок 1). То есть вероятность визуальной заметности или вероятность обнаружения микро БПЛА “АИСТ”  $P_{\text{обн}} = 0,16$ , а легкого “Silver Fox”  $P_{\text{обн}} = 0,24$ .

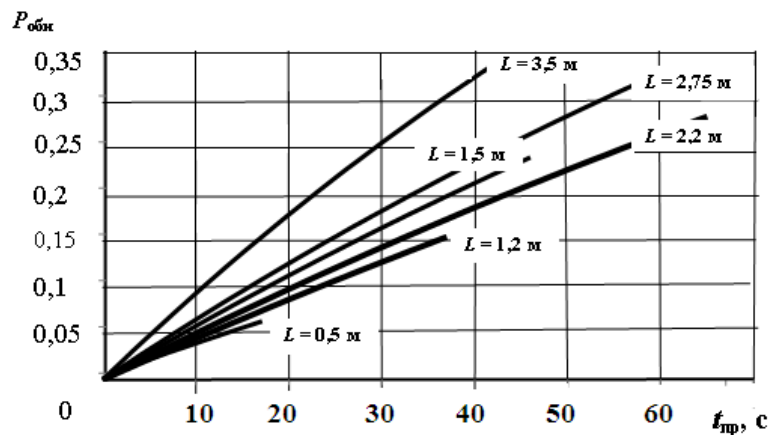


Рисунок 1 – Зависимость  $P_{\text{обн}}$  от длины фюзеляжа и времени полета БПЛА в районе наземного наблюдателя

Если задана требуемая вероятность визуальной заметности  $P_{\text{тр}}$  и известна длина фюзеляжа БПЛА и скорость его полета, тогда решается обратная задача.

Возможно оценить вероятность незаметности  $P_{\text{внз}}$  какого-либо БПЛА, применив показатель  $L_{\text{ф}} / V_{\text{ср}}$ , который представляет собой время пролета расстояния равного длине фюзеляжа конкретного типа аппарата (см. табл. 3).

Построим зависимость вероятности визуальной незаметности  $P_{\text{внз}}$  от значений  $L_{\text{ф}} / V_{\text{ср}}$  различных типов БПЛА (рис. 2).

Для для микро БПЛА “АИСТ” изменение скорости полета с 33 м/с до 60 м/с (на 45 %) приводит к снижению  $L_{\text{ф}} / V_{\text{ср}}$  с 0,036 с. до 0,02 с то есть на 44% и тем самым увеличивает его визуальную незаметность (скрытность). При этом вероятность выполнения задачи увеличивается с 0,84 до 0,92 (на 8,7 %).

На *четвертом этапе* разработаем предложения по назначению диапазонов высотно-скоростных и габаритных характеристик для перспективного микро БПЛА “АИСТ”.

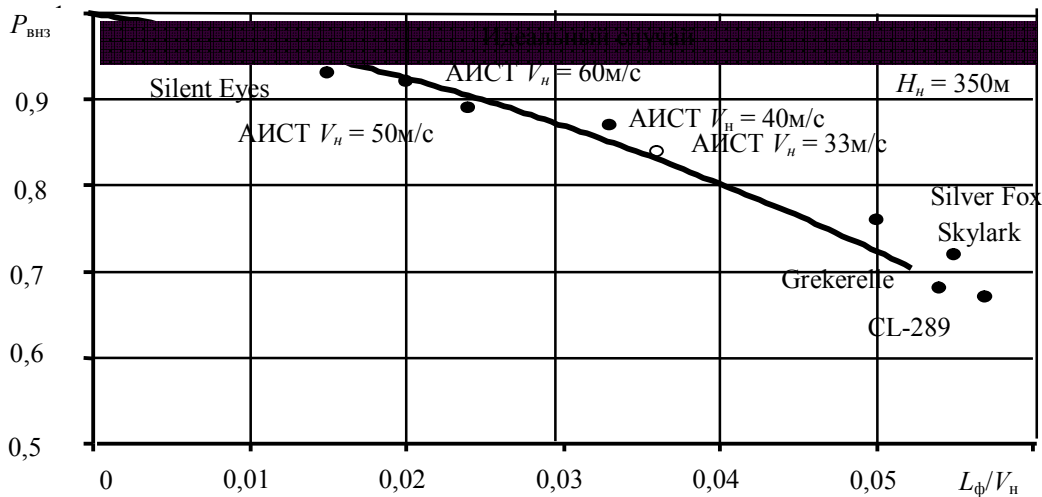


Рисунок 2 – Выбор значений  $L_{\phi}/V_{cp}$  для микро ДПЛА в зависимости от вероятности визуальной незаметности  $P_{внз}$

Назначение вероятности визуальной незаметности в диапазоне  $0,80 \leq P_{тр} \leq 0,90$  требует, чтобы показатель был в диапазоне  $0,025 \leq L_{\phi} / V_{cp} \leq 0,042$ , что при длине фюзеляжа 1,2 м обеспечивается диапазоном скоростей полета  $29 \text{ м/с} \leq V_n \leq 48 \text{ м/с}$  (рис. 2).

Установлено, что пороговая яркость источника  $B_{пор}$  зависит от его угловых размеров  $\epsilon$  при неограниченном времени наблюдения (рис. 3). Для диапазона угловых размеров  $\epsilon$  от  $1'$  до  $15'$   $B_{пор}$  изменяется от  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$  нт (нит-1свеча /  $1 \text{ м}^2$ ) (стильб – 1 свеча /  $1 \text{ см}^2$ ).

Определение диапазона угловых размеров  $\epsilon$  и соответствующие им значения  $B_{пор}$  позволяют оценить пороговой контраст  $K_{пор}$  от яркости адаптации и угловых размеров предметов. Так для  $15' \geq \epsilon_n \geq 1'$  при  $B_{пор}$  равном  $10^{-2}$  пороговой контраст  $K_{пор}$  находится в диапазоне от 4 до 100 (рис. 3).

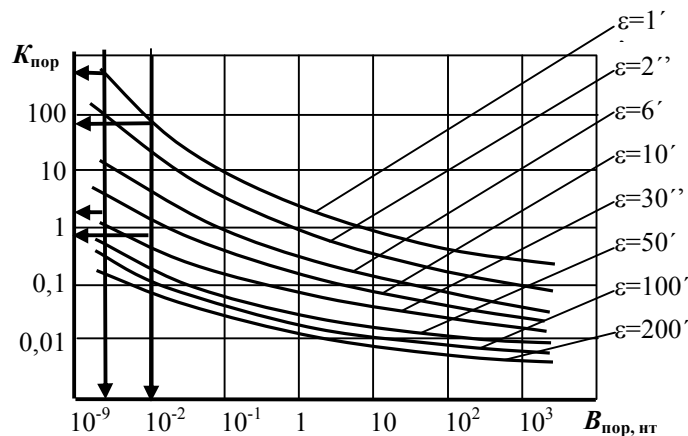


Рисунок 3 – Диапазоны значений порогового контраста в зависимости от яркости адаптации и угловых размеров предметов

Для диапазона угловых размеров предметов  $15' \geq \epsilon_n \geq 1'$ , при  $B_{пор}$  равном  $10^{-4}$  нт, пороговой контраст  $K_{пор}$  находится в диапазоне от 3 до 400 (см. рис. 3).

При оптимальной величине контраста равной  $0,60-0,95$  [6, 7, 8].

Таким образом, можно предположить, что угловые размеры микро БПЛА существенно влияют на снижение его визуальной заметности.

Вероятность выполнения задачи обнаружения наземного объекта с помощью беспилотного ЛА  $P_{внз}$ , есть ни что иное как вероятность визуальной его незаметности.

Вычисление вероятности выполнения задачи обнаружения наземного объекта с помощью БПЛА при заданных параметрах полета аппарата (высота полета 350 метров, скорость полета 33 м/с) есть решение прямой задачи.

Если задана требуемая вероятность визуальной заметности и известна длина фюзеляжа БПЛА и скорость его полета, тогда решается обратная задача.

Возможно оценить вероятность незаметности  $P_{\text{виз}}$  какого-либо БПЛА, применив показатель  $L_{\text{ф}} / V_{\text{ср}}$ , который представляет собой время пролета расстояния равного длине фюзеляжа конкретного типа аппарата.

#### Литература

1. Долженков Н. Современные комплексы БЛА и перспективы их развития /Н.Долженков, Ю.Янкевич //Вестник Воздушного флота. – 2004. – сентябрь – октябрь. – С. 24–29.
2. Данін Ю.Г. Аналіз застосування і перспективи використання безпілотних літальних апаратів /Ю.Г.Данін, М.М.Ткаченко //Зб. наук. пр. ХВУ. Вип. 4 (34). – Харків: ХВУ. – 2001. – С. 66–70.
3. Котов О.Б. Методика оценки влияния погодных условий и рельефа местности на высотные характеристики ДПЛА мониторинга поверхности земли. /О.Б. Котов, В.А. Таврин //Интегровані технології та енергозбереження: щокварт. науково-практичний журнал №4. – Харків: Держ. політехнічний ун-т «ХПІ». – 2012. – С. 65–68.
4. Ковтонюк І.Б. Модифікована модель візуальної помітності дистанційно пілотованих літальних апаратів /І.Б. Ковтонюк, О.Б. Котов, В.А. Таврін //Системи обробки інформації: наукове періодичне видання.– Х.: ХУПС, 2015.–вип. 10 (135): с. 212–214.
5. Мильграм Ю.Г. Боевая эффективность авиационной техники и исследование операций. /Мильграм Ю.Г., Попов И.Ю.– М.: ВВИА им. проф. Н.Е. Жуковского, 1970. – 500 с.
6. Меньшин Г.Г. Надежность систем «Человек – машина» /Меньшин Г.Г., Том И.Э. – Минск: Ин-т технической кибернетики АН БССР, 1985. – 137 с.
7. Элементарный учебник физики: Учебное пособие в 3-х т. /Под ред. Г.С. Ландсберга. /Том III. Колебания и волны. Оптика. Атомная и ядерная физика. – М.: Наука. Главная ред. физико-математической литературы, –1986. – 656 с.
8. Зинченко В.П. Формирование зрительного образа. /Зинченко В.П., Вергмлес Н.Ю. – М.: МГУ, 1969. – 105 с.

УДК 629.735.33.001.2

Патюков О.В., Таврін В.А.

#### **ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ З ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ВІЗУАЛЬНОЇ НЕПОМІТНОСТІ БЕЗПІЛОТНИХ ЗАСОБІВ МОНІТОРИНГУ ПОВЕРХНІ ЗЕМЛІ**

Практичні рекомендації з забезпечення візуальної непомітності БПЛА засновані на методиці оцінки впливу погодних умов та рельєфу місцевості на його висотні характеристики і модифікованої моделі візуальної помітності літального апарату. Запропоновані рекомендації реалізуються поетапно та дозволяють оцінити імовірність забезпечення візуальної непомітності засобів моніторингу.

Patyukov O., Tavrın V.

#### **PRACTICAL RECOMMENDATIONS PROVIDING THE VISUAL IMPERCEPTIBILITY OF UAV MONITORING THE EARTH'S SURFACE**

Practical recommendations that provide the visual imperceptibility of UAV are based on the technique of weather and terrain influence estimation on it's altitude characteristics and modified model of aircraft visual perceptibility. The following recommendations are implemented gradually and let us estimate the probability of implementation visual imperceptibility of monitoring tools.

**СТВОРЕННЯ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ВТОРИННИХ ПОЛІОЛЕФІНІВ ТА ОРГАНІЧНИХ ДИСПЕРСНИХ НАПОВНЮВАЧІВ**

**Вступ.** Синтетичні полімерні матеріали на сьогоднішній день мають широкий спектр вжитку, та використовуються практично у всіх галузях промисловості. Полімерні матеріали у великих об'ємах виготовляються близько 50 років, але не дивлячись на це й сьогодні спостерігається стабільний багатотоннажний приріст їх виробництва та споживання [1].

Споживані пластики неминує переходять у відходи. Виникає проблема з утилізацією відходів, яких існує понад 400 різних видів, що з'являються в результаті використання продукції полімерної промисловості [2]. Паралельно розвиваються та ускладнюються методи поводження з полімерними відходами. Природоохоронне законодавство країн світу стає все жорсткішим і вимагає відмовитись від одних способів та надає поштовху для розвитку інших.

Пропонуються різноманітні способи вирішення проблеми утилізації відходів, для поліпшення екологічної обстановки в нашій країні та в світі. Вартість обробки та знищення відходів пластмас приблизно в 8 разів перевищує витрати на обробку більшості промислових і майже в три рази – на знищення побутових відходів. Це пов'язано зі специфічними особливостями пластмас, що значно ускладнюють або роблять непридатними відомі методи знищення твердих відходів [2].

Проблема переробки відходів полімерних матеріалів є актуальною не лише з позицій охорони навколишнього середовища, а й пов'язана з тим, що в умовах дефіциту полімерної сировини полімерні відходи стають потужним сировинним і енергетичним ресурсом.

Найбільш прийнятною для України є вторинна переробка відходів полімерних матеріалів механічним рециклінгом, оскільки цей спосіб переробки не потребує дорогого спеціального обладнання і може бути реалізований в будь-якому місці накопичення відходів. Вторинне використання відходів полімерів дозволяє істотно економити первинну сировину (насамперед нафту) та електроенергію [3].

**Мета статті** – аналіз сучасних аспектів створення екологічно безпечних матеріалів та виробів на основі вторинних поліолефінів та органічних дисперсних наповнювачів.

**Обговорення результатів.** Лідируюче місце в індустрії виробництва полімерних матеріалів належить поліолефінам. Найбільш поширеними представниками цього класу є поліетилен (ПЕ) і поліпропілен (ПП), які широко застосовуються для виготовлення виробів з коротким життєвим циклом - пакувальних матеріалів, одноразової тари і продукції сільськогосподарського призначення [4].

В якості добавок до ПКМ виступають деревне борошно, тирса, відходи рослинного походження. В результаті отримуються нові екологічно безпечні матеріали з рядом високих фізико-механічних та експлуатаційних показників. Вони отримали в літературі назву деревно-полімерні композити (ДПК), цікаві з кількох причин. Завдяки високому ступеню наповнення (до 90 %) [5] деревно-полімерні композити займають проміжне положення за фізико-механічними та експлуатаційними властивостями між пластиками і деревиною. ДПК матеріали об'єднують механічні та хімічні переваги своїх двох складових: деревини та полімеру. Це дає можливість використовувати даний матеріал в областях, де традиційно використовується деревина і пластик.

При використанні терміну деревно-полімерні композити (ДПК, WPC – WoodPlasticComposites) мається на увазі велика група матеріалів, що істотно відрізняються складом і властивостями один від одного. У 2010 році А. Абушенко [7] запропонував попередню, не остаточну систематизацію термопластичних ДПК по виду деревного компонента, типу зв'язуючого полімеру, щільності, міцності, стійкості до води, світла, біологічним та іншим впливам, горючості, виду технології переробки, конструкції виробу. Також пропонується класифікація ДПК по природі їх основних компонентів – полімерної матриці і наповнювача (рис. 1).

З екологічної та технологічної точки зору більш прийнятними матеріалами та виробами є ДПК на основі термопластичної матриці, за рахунок відсутності токсичних зв'язуючих та досягненні більшої продуктивності при виготовленні виробів. Основна маса ДПК відноситься до класу композицій виготовлених на основі термопластичної матриці з органічними наповнювачами деревного та не деревного походження. Але майже всі ДПК модифікують додаванням неорганічних наповнювачів, утворюючи композицію з сумішшю органічних та неорганічних наповнювачів.

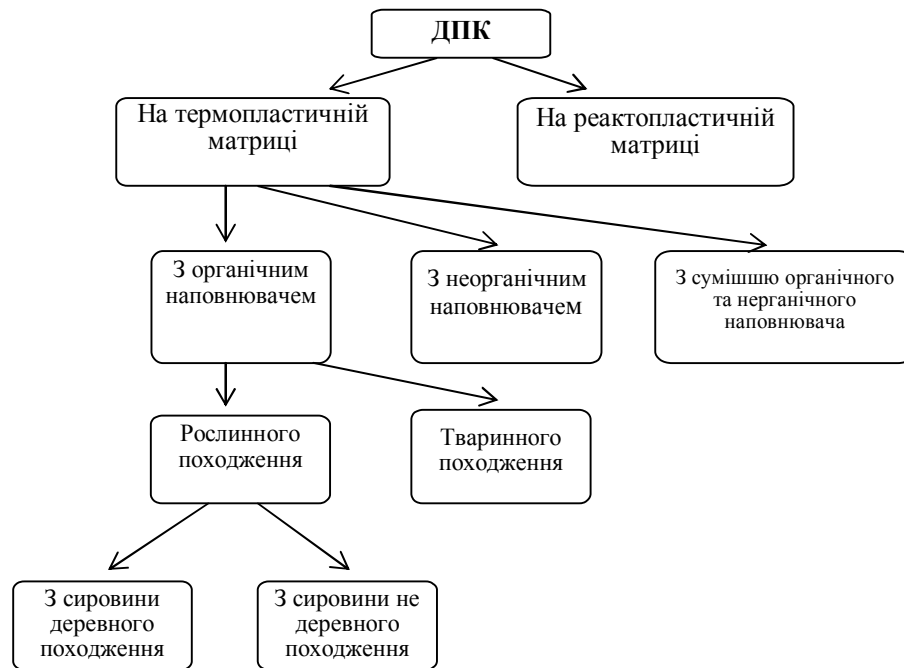


Рисунок 1 – Класифікація ДПК

З екологічної та технологічної точки зору більш прийнятними матеріалами та виробами є ДПК на основі термопластичної матриці, за рахунок відсутності токсичних зв'язуючих та досягненні більшої продуктивності при виготовленні виробів. Основна маса ДПК відноситься до класу композицій виготовлених на основі термопластичної матриці з органічними наповнювачами деревного та не деревного походження. Але майже всі ДПК модифікують додаванням неорганічних наповнювачів, утворюючи композицію з сумішшю органічних та неорганічних наповнювачів.

У виробництві ДПК використовується широкий спектр органічних наповнювачів і їх сумішей з мінеральними наповнювачами [2]. Найбільше застосування знаходять целюлозні і лігніноцелюлозні наповнювачі рослинного походження. Всі рослинні наповнювачі можна розділити на дві групи: деревного і недеревного походження.

До наповнювачів недеревного походження відносять водорості, різні чагарники, трави, плоди, шкаралупу горіхів і т.п. Відомо про отримання композитів, наповнених подрібненими стеблами конопель, борошном бананових шкуроч, бамбуковим борошном, водоростями зостера, волокнами джуту і кенафа, лушпинням насіння і соломкою різних злакових рослин [6].

Для отримання ДПК або однієї з стадій отримання матеріалів використовується одношнековий екструдер [2]. Але набагато більш перспективно виглядає використання двошнекового взаємообертального екструдера. Це обладнання дозволяє отримувати більший тиск на виході, високу ступінь змішування і, відповідно отримувати матеріали з більш рівномірним розподілом деревних частинок в об'ємі. Це гарантує однорідність механічних характеристик матеріалу і дозволяє отримувати ДПК з набагато більш високими ступенями наповнення. Зустрічаються екструдери з взаємообертальними і обертальними в протилежну сторону шнеками. Останні дозволяють досягати дуже великих тисків на виході з фільтри і потрібні формування специфічних профілів. Взаємообертальні шнеки дозволяють досягати відмінного перемішування за більш короткий період, що дозволяє помітно скоротити їх довжину [8]. Згідно [7] використання двошнекового екструдера покращує диспергування деревного борошна в матриці, скорочує термодеструкцію і руйнування волокон деревини. Встановлено, що подрібнення волокон деревини зростає надмірно у міру перебування матеріалу в циліндрі екструдера.

У більшості робіт, присвячених поліпшенню фізико-механічних властивостей виробів з ДПК, значна увага приділяється поліпшенню механічної міцності, жорсткості, опору тепловій деформації і т.п. Було визнано, що волога в целюлозному волокні призводить до утворення пари в змішувачі або екструдері, підвищуючи пористість готового продукту і зменшуючи його щільність, цим самим знижується міцність і довговічність готового продукту. Встановлено [3–4], що зі збільшенням довжини частинок наповнювача коефіцієнт консистенції і межа плинності композицій зменшується, а показник ступеня в зоні течії збільшується.

У роботах Карева, Лебедева, Трошина, та інш. [9–12] проведені дослідження на предмет структурно-реологічних, поверхневих, фізико-механічних властивостей і закономірностей термічної деструкції органічних дисперсних наповнювачів для одержання полімерних композицій з органічними наповнювачами. Серед досліджених наповнювачів саме гречане лушпиння має найбільш прийнятні властивості для виготовлення полімерних композицій за рахунок найбільш високих показників насипної густини та густини після ущільнення, найвищої серед усіх досліджених наповнювачів текучості, підвищено зольності та через те, що гречане лушпиння не піддається термодеструкції до  $T \leq 220$  °C на відміну від деревного та хвойного борошна, які розкладаються при  $T = 160\text{--}170$  °C. Показано, що для всіх композицій при введенні наповнювача спостерігається підвищення ударної в'язкості та руйнівної напруги при статичному вигині. Найбільші фізико-механічні характеристики мали композити з лушпинням гречки, при цьому максимальні значення для цих композитів спостерігалися при вмісті лушпинням гречки на рівні 60 %. Спостерігається збільшення водопоглинання полімерних композицій з органічними наповнювачами зі збільшенням вмісту дисперсних наповнювачів, деревного борошна, борошна хвої та вівсяного лушпиння, при введенні гречаного лушпиння водопоглинання лишається майже не змінним. В цілому, найкращі показники серед розроблених та досліджених полімерних композицій характерні при вмісті в них гречаного лушпиння на рівні 60 % мас. Для цих композицій характерне максимальне підвищення фізико-механічних характеристик та зносостійкості, також для цих композицій характерне мінімальне водопоглинання серед усіх досліджених полімерних композицій.

**Висновки.** Термопластичні деревно-полімерні композити (ДПК) на основі вторинних поліолефінів – поліетилену (ПЕ), поліпропілену (ПП), полівінілхлориду (ПВХ), полістиролу (ПС), полікарбонату (ПК) є перспективними для виготовлення сучасних будівельних матеріалів різного призначення. Переробка композитів у виробі здійснюється методами екструзії, литтям під тиском, пресуванням, ротатійним формуванням. З ДПК виготовляються різноманітні будівельні вироби та конструкції, будівельні дошки і дошки для підлоги, тераси, труби, паркани, сайдинги, стенові панелі, покрівлі, вироби для облицювання будівельних конструкцій та ін. У порівнянні з традиційними матеріалами, перевагами виробів та конструкцій з ДПК є високі експлуатаційні характеристики, довговічність, стійкість до дії агресивних середовищ, легкість механічної обробки та екологічність. Розробка нових ДПКТ вирішує задачу раціонального використання вторинних полімерів та органічних відходів різноманітних виробництв.

#### Література

1. Plastics. A Global Industry Outlook. [Электронный ресурс]. – USA, SanJose: GlobalIndustryAnalysts, Inc. – 2012. – 216 p. – Режим доступа: [http://www.strategyr.com/Plastics\\_Industry\\_Market\\_Report.asp](http://www.strategyr.com/Plastics_Industry_Market_Report.asp).
2. Клёсов А.А. Древесно-полимерные композиты. – СПб: Научные основы и технологии, 2010. – 736 с.
3. Одесс В.И. Вторичные ресурсы: хозяйственный механизм использования / В.И. Одесс. – М., 1988. – 15 с.
4. Soroudi A. Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites [Текст] / A. Soroudi, I. Jakubowicz // EurPolym J. – 2013. – Vol. 49, №10. – P. 2839–2858.
5. Володин В.П. Экструзия профильных изделий из термопластов. – СПб.: Профессия, 2005. – 480 с.
6. Абушенко А., Воскобойников И. Вечное, жидкое дерево. Дерево.RU – 2008. – № 2. – С. 78–84.
7. Абушенко А. Полимер и дерево: выигрышная комбинация. Пластикс. – 2010. – № 1–2. – С. 46–52.
8. Alireza A. Wood plastic composites as promising green-composites for automotive industries! Bioresource Technology. – 2008. – V.99. – P. 4661–4667.].
9. Лебедев В.В. Высоконаполненные экологически чистые ДПМ на основе древесных отходов и вторичного полипропилена / В.В. Лебедев, А.И. Карев, С.А. Чавров // Вост.-Европ. журн. передовых технологий. – 2012. – № 4/6. – С. 65–67.
10. Карев А.І. Перспективи використання рослинних відходів у виробництві полімерних композитів [Текст] / А.І. Карев, Ю.М. Данченко // Матеріали ІХ Міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали». – К, 2016. – С. 81–82.
11. Карев А.І. Вплив природи дисперсних органічних наповнювачів на фізико-механічні властивості композитів з вторинного поліпропілену [Текст] / А.І. Карев, Ю.М. Данченко // Матеріали ІІ Міжнародної науково-технічної Інтернет-конференції «Ресурсозбереження та енергоефективність інженерної інфраструктури урбанізованих територій та промислових підприємств». – Х.: ХНУГХ ім. А.Н. Бекетова, 2016. – С.104–107.
12. Карев А.І. Дослідження органічних наповнювачів для отримання деревинно-полімерних композитів / А.І. Карев, В.В. Лебедев, С.І. Завінський // Матер. 13-ї Всеукраїнської конф. молодих вчених та сту-



дентів з актуальних питань сучасної хімії з міжнародною участю, 19–21 травня 2015 р. – Дніпропетровськ : ПВЦ "Адверта", 2015. – С. 53.

## Bibliography (transliterated)

1. Plastics. A Global Industry Outlook. [Elektronnyy resurs]. – USA, San Jose: Global Industry Analysts, Inc. – 2012. – 216 p. – Rezhim dostupa: [http://www.strategyr.com/Plastics\\_Industry\\_Market\\_Report.asp](http://www.strategyr.com/Plastics_Industry_Market_Report.asp).
2. Kiyosov A.A. Drevesno-polimernye kompozityi. – SPb: Nauchnyie osnovyi i tehnologii, 2010. – 736 p.
3. Odess V.I. Vtorichnyie resursyi: hozyaystvennyiy mehanizm ispolzovaniya / V.I. Odess. – M., 1988. – 15 p.
4. Soroudi A. Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites [Tekst] / A. Soroudi, I. Jakubowicz // Eur Polym J. – 2013. – Vol. 49, #10. – P. 2839–2858.
5. Volodin V.P. Ekstruziya profilnykh izdeliy iz termoplastov. – SPb.: Professiya, 2005. – 480 p.
6. Abushenko A., Voskoboynikov I. Vechnoe, zhidkoe derevo. Derevo.RU – 2008. – # 2. – P. 78–84.
7. Abushenko A. Polimer i derevo: vyigryshnaya kombinatsiya. Plastiks. – 2010. – # 1–2. – P. 46–52.
8. Alireza A. Wood plastic composites as promising green-composites for automotive industries! Bioresource Technology. – 2008. – V. 99. – P. 4661–4667.].
9. Lebedev V.V. Vyisokonaplnennyye ekologicheski chistyie DPM na osnove drevesnykh othodov i vtorichnogo polipropilena / V.V. Lebedev, A.I. Karev, S.A. Chavrov // Vost.-Evrop. zhurn. peredovykh tehnologiy. – 2012. – # 4/6. – P. 65–67.
10. Karev A.I. Perspektivi vikoristannya roslinnykh vidhodiv u virobnitstvi polimernykh kompozitiv [Tekst] / A.I. Karev, Yu.M. Danchenko // Materiali IX Mizhnarodnoyi naukovu-tehnichnoyi WEB-konferentsiyi «Kompozitsiyi materialy». – K, 2016. – P. 81
11. Karev A.I. Vpliv prirodi dispersnykh organichnykh napovnyuvachiv na fiziko-mechanichni vlastivosti kompozitiv z vtorinnogo polipropilenu [Tekst] / A.I. Karev, Yu.M. Danchenko // Materiali II Mizhnarodnoyi naukovu-tehnichnoyi internet-konferentsiyi «Resursozberezhennya ta energoefektivnist inzhenernoyi infrastrukturi urbanizovanykh teritoriy ta promislovykh pidpriemstv». – H.: HNUGH Im. A.N. Beketova, 2016. – P. 104
12. Karev A.I. Doslidzhennya organichnykh napovnyuvachiv dlya otrimannya derevinno-polimernykh kompozitiv / A.I. Karev, V.V. Lebedev, S.I. Zavinskiy // Mater. 13-Yi Vseukrayinskoyi konf. molodiy vcheniy ta studentiv z aktualnykh pitan suchasnoyi himiyi z myzhnarodnoyu uchastyu, 19–21 travnya 2015 r. – Dnipropetrovsk : PVTs "Adverta", 2015. – P. 53.

УДК 691.175.2

Данченко Ю.М., Карев А.И., Лебедев В.В., Завинский С.И., Трошин А.Г.

#### СОЗДАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

В статье приведен анализ современных аспектов создания экологически безопасных материалов и изделий на основе вторичных полиолефинов и органических дисперсных наполнителей. Перспективными признаны композитные материалы на термопластичном связующем с наполнителями из отходов крупяного производства.

Danchenco Y.M., Karev A.I., Lebedev V.V., Zavinsky S.I., Troshin O.G.

#### CREATION OF ENVIRONMENTALLY SAFE MATERIALS AND PRODUCTS BASED ON SECONDARY POLYOLEFINS AND ORGANIC DISPERSE FILLERS

The article analyzes modern aspects of creation of environmentally safe materials and products based on secondary polyolefins and organic disperse fillers. Composite materials on the thermoplastic joint with the filler from the waste of grain mill production are promising.

**«ИНТЕГРИРОВАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

**Ежеквартальный научно-практический журнал**

Редколлегией к опубликованию принимаются статьи по следующим научным направлениям:

- ✓ *энергетика и энергосбережение; энерготехнология энергоемких отраслей промышленности; нетрадиционная энергетика; ресурсосбережение; энергетика и окружающая среда;*
  - ✓ *теплоиспользующие установки; моделирование процессов промышленного оборудования; процессы и аппараты различных отраслей промышленности (химической, пищевой, мед. оборудования и проч.);*
  - ✓ *применение ЭВМ в технологических процессах; автоматизированные системы управления и обработки информации;*
  - ✓ *тепло- и массообменные процессы и оборудование специальной техники; тепловые процессы и криогенное оборудование медицинского назначения;*
  - ✓ *электроэнергетика; оборудование электростанций и передача электроэнергии;*
  - ✓ *экономические аспекты энергетики и промышленной экологии; коммерческий инжиниринг, реинжиниринг и технологический менеджмент,*
- а также другим направлениям, на стыке различных отраслей знаний.*

**Материалы к опубликованию в каждый последующий номер принимаются до 20 числа последнего месяца предыдущего квартала. Рукописи авторам не возвращаются.**

Материал должен быть подготовлен на IBM-совместимом компьютере и распечатан в 2-х экземплярах. К материалам должен прилагаться CD-диск со статьей, набранной в редакторе текстов MS Word for Windows версий 97, XP, 2000 или 2003.

**К статье необходимо приложить экспертное заключение о возможности опубликования материалов в открытой печати и рецензию доктора наук по профилю подаваемой статьи.**

**ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЬИ:**

Размер бумаги А4 (210x297 мм); левое и правое поля – 25 мм, верхнее и нижнее – 30 мм; рекомендуемый шрифт Times New Roman Суг; размер шрифта – 12; межстрочный интервал – 1.

**ПОРЯДОК РАЗМЕЩЕНИЯ МАТЕРИАЛА:**

- непосредственно под верхней границей слева **БОЛЬШИМИ БУКВАМИ** печатается УДК статьи;
- пропустив одну строку, по центру печатаются инициалы и фамилии авторов;

- пропустив одну строку, по центру полужирным шрифтом **БОЛЬШИМИ БУКВАМИ** печатается название статьи;
- пропускается одна строка и с абзаца (1,25 см) печатается основной текст, отформатированный по ширине страницы;
- перед и после формул и уравнений должно быть расстояние в одну пустую строку до текста с интервалом 1;
- формулы и уравнения должны быть выровнены по центру;
- номера формул и уравнений выровнены по правому краю;
- размер шрифта формул и уравнений для основного текста – 12 пт.;
- рисунки, схемы и графики должны быть выполнены в черно-белом изображении;
- пропустив одну строку, следует список литературы, оформленный в соответствии с требованиями ДСТУ;
- дальше размещается транслитерация списка литературы;
- в конце статьи на украинском (русском – для статьи на украинском языке), русском и английском языках должны быть напечатаны УДК, авторы, название и аннотация.

Статьи, рекомендуемые к опубликованию членами редколлегии, не проходят рецензирования. Остальные статьи рецензируются.

#### АДРЕС РЕДКОЛЛЕГИИ

Украина, 61002,  
Харьков-2, ул. Кирпичева, 2,  
НТУ «ХПИ», редколлегия журнала  
«Интегрированные технологии и энергосбережение»,  
секретарю редколлегии Горбунову К.А.

Тел. (057) 707-69-58.

Факс (057) 720-22-95.

Email: [gor.kona2016@gmail.com](mailto:gor.kona2016@gmail.com)

**СТАТЬИ, ОФОРМЛЕННЫЕ НЕ В СООТВЕТСТВИИ С ПРАВИЛАМИ,  
РЕДКОЛЛЕГИЕЙ НЕ РАССМАТРИВАЮТСЯ**

**НА ЖУРНАЛ ОТКРЫТА ПОДПИСКА  
В ПОЧТОВЫХ ОТДЕЛЕНИЯХ УКРАИНЫ**

Наукове видання

Щоквартальний науково-практичний журнал

**ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ЕНЕРГОЗБЕРЕЖЕННЯ**

**4'2017**

Технічний редактор *К. О. Горбунов*

Підп. до друку 30.11.2017 р. Формат 60 × 84 1/8. Папір офсетний.  
Riso-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 5,2. Наклад 300 пр. 1-й з-д 1–65.  
Зам. № 185. Ціна договірна.

---

Видавець і виготовлювач  
Видавничий центр НТУ «ХП»,  
вул. Кирпичова, 2, м. Харків-2, 61002.

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 5478 від 21.08.2017 р.